



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103122114 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201310049305. 7

COBJ 3/00(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 19

COBJ 3/12(2006. 01)

(30) 优先权数据

CO9D 127/18(2006. 01)

61/057, 597 2008. 05. 30 US

CO9D 5/03(2006. 01)

61/100, 311 2008. 09. 26 US

61/145, 433 2009. 01. 16 US

61/145, 875 2009. 01. 20 US

(62) 分案原申请数据

200980119953. 7 2009. 05. 19

(73) 专利权人 华福涂料公司

地址 美国宾西法尼亚州

(56) 对比文件

WO 2009010740 A1, 2009. 01. 22,

CN 1192049 C, 2005. 03. 09,

US 2006121288 A1, 2006. 06. 08,

CN 101309951 A, 2008. 11. 19,

US 2006180936 A1, 2006. 08. 17,

审查员 韩晶

(72) 发明人 莱昂纳德·W·哈尔韦

迈克尔·科茨 朱利·K·赖特

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 顾晋伟 彭鲲鹏

(51) Int. Cl.

CO8L 27/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书27页 附图32页

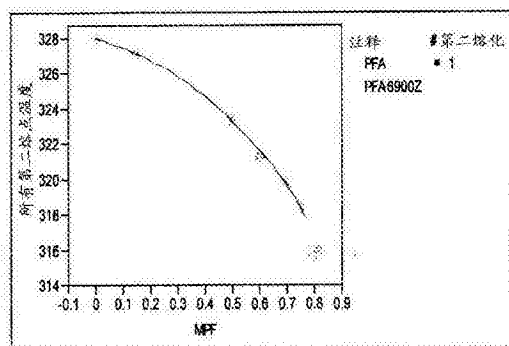
(54) 发明名称

共混含氟聚合物组合物

(57) 摘要

本发明提供一种共混含氟聚合物分散体,其特征在于:聚四氟乙烯 (PTFE),其具有 332℃ 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ ),为颗粒的液体分散体形式,所述颗粒具有 1.0 微米 ( $\mu m$ ) 以下的平均粒径,所述分散体通过乳液聚合获得并且未经受附聚、热降解或辐射;和全氟代烷氧基 (PFA),其为颗粒的液体分散体形式,所述颗粒具有 1.0 微米 ( $\mu m$ ) 以下的平均粒径,所述组合物具有基于所述 PTFE 和 PFA 的总固体计 50 重量%至 60 重量%的 PFA 含量和 40 重量%至 50 重量%的 PTFE 含量。共混含氟聚合物组合物可用于提供具有改善的抗渗性、耐沾染性、耐磨性、光滑度和更高接触角度的涂层。

第二熔点-[PFA]



1. 一种共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于:

数均分子量小于 500000 的低分子量聚四氟乙烯 (LPTFE),其具有 332°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ ),为颗粒的液体分散体形式,所述颗粒具有 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径,所述分散体通过乳液聚合获得并且未经受附聚、热降解或辐射;和

全氟代烷氧基 (PFA),其具有至少 4.0g/10 分钟的熔体流量,其为颗粒的液体分散体形式,所述颗粒具有 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径,所述组合物具有基于所述 LPTFE 和 PFA 的总固体计 50 重量%至 60 重量%的 PFA 含量和 40 重量%至 50 重量%的 LPTFE 含量。

2. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于,在颗粒的液体分散体形式的所述 LPTFE 中,所述颗粒具有 0.9 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。

3. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于,在颗粒的液体分散体形式的所述 LPTFE 中,所述颗粒具有 0.75 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。

4. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于,在颗粒的液体分散体形式的所述 LPTFE 中,所述颗粒具有 0.5 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。

5. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于,在颗粒的液体分散体形式的所述 LPTFE 中,所述颗粒具有 0.4 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。

6. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于,在颗粒的液体分散体形式的所述 LPTFE 中,所述颗粒具有 0.3 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。

7. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于,在颗粒的液体分散体形式的所述 LPTFE 中,所述颗粒具有 0.2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。

8. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于所述 LPTFE 具有 330°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。

9. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于所述 LPTFE 具有 329°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。

10. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于所述 LPTFE 具有 328°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。

11. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于所述 LPTFE 具有 327°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。

12. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于所述 LPTFE 具有 326°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。

13. 权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物,其特征在于所述 LPTFE 具有 325°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。

14. 一种涂覆基材的方法,其特征在于:

将权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物施加到所述基材;和  
热固化所述共混含氟聚合物分散体组合物。

15. 一种含氟聚合物粉末,其由权利要求 1 所述的共混含氟聚合物分散体组合物获得。

## 共混含氟聚合物组合物

[0001] 本申请是申请日为 2009 年 5 月 19 日、申请号为 200980119953.7、发明名称为“共混含氟聚合物组合物”(PCT/US2009/044516, 进入国家阶段日期 2010 年 11 月 30 日)之申请的分案申请。

### [0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请根据 Title35, U. S. C. §119(e) 要求 2008 年 5 月 30 日提交的发明名称为“BLENDED FLUROPOLYMER COMPOSITIONS”的美国临时专利申请 No. 61/057597; 2008 年 9 月 26 日提交的发明名称为“BLENDED FLUROPOLYMER COMPOSITIONS”的美国临时专利申请 No. 61/100311; 2009 年 1 月 16 日提交的发明名称为“BLENDED FLUROPOLYMER COMPOSITIONS”的美国临时专利申请 No. 61/145433; 和 2009 年 1 月 20 日提交的发明名称为“BLENDED FLUROPOLYMER COMPOSITIONS”的美国临时专利申请 No. 61/145875 的优先权; 所述每个申请的公开内容通过引用全文并入本文。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及含氟聚合物, 尤其涉及具有改善的协同性的共混含氟聚合物组合物。

### 背景技术

[0005] 含氟聚合物是包含其中部分或所有氢原子被氟取代的主要是烯键式线性重复单元的长链聚合物。例子包括聚四氟乙烯 (PTFE)、全氟甲基乙烯基醚 (MFA)、氟代乙烯丙烯 (FEP)、全氟烷氧基 (PFA)、聚(三氯氟乙烯)和聚(氟乙烯)。

[0006] 含氟聚合物是所有聚合物中最具有化学惰性的, 其特点在于具有不同寻常的对酸、碱和溶剂的耐性。它们具有异常低的摩擦性且具有耐受极限温度的能力。因此, 含氟聚合物用于多种需要耐受极端环境的应用。目前的应用包括在化工厂、半导体设备、汽车零部件和包层结构内形成管状或填充材料。

### 发明内容

[0007] 本发明提供共混含氟聚合物组合物。在一个实施方案中, 第一含氟聚合物的液体分散体与第二含氟聚合物的液体分散体混合。第一含氟聚合物可为聚四氟乙烯 (PTFE), 例如通过分散聚合或乳液聚合方法聚合且未经受附聚、辐射或热降解的低分子量 PTFE (LPTFE)。LPTFE 可以为水分散体的形式, 平均粒径小于 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的, 并且 LPTFE 具有 332°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。第二含氟聚合物可为可熔融加工的含氟聚合物 (MPF), 例如全氟甲基乙烯基醚 (MFA)、氟化乙烯丙烯 (FEP) 或全氟丙基乙烯基醚 (PFA), 例如为水分散体的形式, 并且平均粒径小于 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ )。分散体的共混有利于 LPTFE 和 MPF 在亚微米水平上相互作用, 以有利于充分混合, 使得在干燥共混含氟聚合物组合物时, 形成代表含氟聚合物的真正合金的晶体结构, 该真正合金具有与各含氟聚合物不同的熔融特性。共混含氟聚合物组合物可用于提供具有改善的抗渗性、耐污染性、耐磨性、光滑度和更高的接触角度的涂层。

[0008] 在其一种形式中,本发明提供一种共混含氟聚合物分散体,其包括第一熔化温度( $T_m$ )为332°C以下且为平均粒径为1.0微米( $\mu\text{m}$ )以下的颗粒的液体分散体形式的聚四氟乙烯(PTFE);和平均粒径为1.0微米( $\mu\text{m}$ )以下的颗粒的液体分散体形式的可熔融加工的含氟聚合物(MPF)。

[0009] 在一个实施方案中,聚四氟乙烯(PTFE)分散体的平均粒径可以为0.9微米( $\mu\text{m}$ )以下、0.75微米( $\mu\text{m}$ )以下、0.5微米( $\mu\text{m}$ )以下、0.4微米( $\mu\text{m}$ )以下、0.3微米( $\mu\text{m}$ )以下或0.2微米( $\mu\text{m}$ )以下,并且第一熔化温度( $T_m$ )为330°C以下、329°C以下、328°C以下、327°C以下、326°C以下和325°C以下。

[0010] 在一个实施方案中,聚四氟乙烯(PTFE)分散体通过乳液聚合获得并且未经受附聚、热降解或辐射,并且包括基于所述聚四氟乙烯(PTFE)分散体重量计小于1.0重量%的表面活性剂。

[0011] 在另一个实施方案中,可熔融加工的含氟聚合物(MPF)是全氟烷基乙烯基醚或氟化乙烯丙烯,并且具有至少4.0g/10分钟的熔体流量(MFR)。

[0012] 可熔融加工的含氟聚合物(MPF)可为全氟丙基乙烯基醚(PFA),并且示例性组合物具有基于PTFE和PFA的总固体计37重量%至80重量%的PFA含量和20重量%至63重量%的PTFE含量。其他的示例性组合物具有基于PTFE和PFA的总固体计37重量%至65重量%的PFA含量和35重量%至63重量%的PTFE含量。另外的示例性组合物具有基于PTFE和PFA的总固体计43重量%至63重量%的PFA含量和37重量%至57重量%的PTFE含量。另外的示例性组合物具有基于PTFE和PFA的总固体计50重量%至60重量%的PFA含量和40重量%至50重量%的PTFE含量。另一示例性组合物含有53重量%的PFA和47重量%的LPTFE。

[0013] 可熔融加工的含氟聚合物(MPF)可为全氟甲基乙烯基醚(MFA),并且示例性组合物具有基于PTFE和MFA的总固体计35重量%至90重量%的MFA含量和10重量%至65重量%的PTFE含量。其他的示例性组合物具有基于PTFE和MFA的总固体计45重量%至76重量%的MFA含量和24重量%至65重量%的PTFE含量。另外的示例性组合物具有基于PTFE和MFA的总固体计56重量%至76重量%的MFA含量和24重量%至44重量%的PTFE含量。另外的示例性组合物具有基于PTFE和MFA的总固体计63重量%至70重量%的MFA含量和30重量%至37重量%的PTFE含量。另一示例性组合物具有67重量%的MFA和33重量%的PTFE。

[0014] 可熔融加工的含氟聚合物(MPF)可为氟化乙烯丙烯(FEP),并且示例性组合物具有基于PTFE和FEP的总固体计25重量%至90重量%的FEP含量和10重量%至75重量%的PTFE含量。其他的示例性组合物具有基于PTFE和FEP的总固体计35重量%至90重量%的FEP含量和10重量%至65重量%的PTFE含量。另外的示例性组合物具有基于PTFE和FEP的总固体计35重量%至55重量%的FEP含量和45重量%至65重量%的PTFE含量,或者具有60重量%至90重量%的FEP含量和10重量%至40重量%的PTFE含量。另外的示例性组合物具有基于PTFE和FEP的总固体计40重量%至50重量%的FEP含量和50重量%至60重量%的PTFE含量,或者具有75重量%至85重量%的FEP含量和15重量%至25重量%的PTFE含量。另外的示例性组合物包括50重量%FEP和50重量%LPTFE,或者75重量%的FEP和25重量%的LPTFE。

[0015] 本发明还提供形成共混含氟聚合物分散体的方法,包括混合前述组分的步骤。通过干燥共混组合物,尤其是冷冻干燥共混组合物,可由共混含氟聚合物组合物获得含氟聚合物粉末。可通过向基材施用共混含氟聚合物组合物并且加热固化所述共混含氟聚合物组合物来形成涂层。

[0016] 在其另一种形式中,本发明提供形成共混含氟聚合物组合物的方法,包括以下步骤:提供具有 332°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ ) 和 1.0 微米以下的平均粒径的聚四氟乙烯 (PTFE) 颗粒的第一液体分散体;提供具有 1.0 微米以下的平均粒径的可熔融加工的含氟聚合物 (MPF) 颗粒的第二液体分散体;和将第一和第二分散体混合到一起。

[0017] 本发明的方法可以包括还提供干燥共混含氟聚合物组合物、尤其是冷冻干燥共混含氟聚合物组合物形成粉末的补充步骤。所述方法还可以包括将共混含氟聚合物组合物应用到基材;和加热固化所述共混含氟聚合物组合物的附加步骤。

### 附图说明

[0018] 结合附图,参考本发明实施方案的以下说明,本发明的上述和其他特征和优点,以及实现它们的方式将更清楚,而且发明本身将更容易理解,附图中:

[0019] 图 1-11 对应于实施例 1,其中:

[0020] 图 1 是取自 DSC 数据的归一化第一熔融  $\Delta H$ -MFA 浓度的图;

[0021] 图 2 是取自 DSC 数据的 MFA 相的第一熔融  $\Delta H$ -MFA 浓度的图;

[0022] 图 3 是取自 DSC 数据的归一化第二熔化  $\Delta H$ -MFA 浓度的图;

[0023] 图 4 是取自 DSC 数据的 MFA 相的归一化第二熔化  $\Delta H$ -MFA 浓度的图;

[0024] 图 5 是取自 DSC 数据的 MFA 相的第二熔点 -MFA 浓度的图;

[0025] 图 6 是取自 DSC 数据的 MFA 相的熔融  $\Delta H$ -MFA 浓度的图;

[0026] 图 7 是取自 DSC 数据的 MFA 相的第二熔化  $\Delta H$ -MFA 浓度的图;

[0027] 图 8 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的熔融温度 -MFA 浓度的图;

[0028] 图 9 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的第二熔点 -MFA 浓度的图;

[0029] 图 10 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的归一化熔融  $\Delta H$ -MFA 浓度的图;和

[0030] 图 11 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的归一化第二熔融  $\Delta H$ -MFA 浓度的图;

[0031] 图 12-19 对应于实施例 2,其中:

[0032] 图 12 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的熔融熔点 -FEP 浓度的图;

[0033] 图 13 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的第二熔点 -FEP 浓度的图;

[0034] 图 14 是取自 DSC 数据的 FEP 相的熔融熔点 -FEP 浓度的图;

[0035] 图 15 是取自 DSC 数据的 FEP 相的第二熔点 -FEP 浓度的图;

[0036] 图 16 是取自 DSC 数据的归一化熔融  $\Delta H$ -FEP 浓度的图;

[0037] 图 17 是取自 DSC 数据的归一化第二熔化  $\Delta H$ -FEP 浓度的图;和

[0038] 图 18 是取自 DSC 数据的 FEP 相的第一熔点 -FEP 浓度的图;

[0039] 图 19 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的第一熔点 -FEP 浓度的图;

[0040] 图 20-26B 对应于实施例 3,其中:

[0041] 图 20 是取自 DSC 数据的熔融温度 -PFA 浓度的图;

[0042] 图 21 是取自 DSC 数据的第二熔点 -PFA 浓度的图;

- [0043] 图 22 是取自 DSC 数据的 PFA 相的归一化熔融  $\Delta H$ -PFA 浓度的图；
- [0044] 图 23 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的熔融  $\Delta H$ -PFA 浓度的图；
- [0045] 图 24 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的归一化熔融  $\Delta H$ -PFA 浓度的图；
- [0046] 图 25 是取自 DSC 数据的 LPTFE 相的归一化第二熔化  $\Delta H$ -PFA 浓度的图；
- [0047] 图 26A 是实施例 3 的 PFA/LPTFE 共混膜的酸蚀测试结果的图示；和
- [0048] 图 26B 是实施例 3 的 PFA/LPTFE 共混膜上的水接触角的图；
- [0049] 图 27-34 对应于实施例 4, 其中：
- [0050] 图 27 是取自 DSC 数据的多个 MPF 的峰值归一化第二熔化  $\Delta H$ -MPF 浓度的图；
- [0051] 图 28 是取自 DSC 数据的多个 MPF 的峰值归一化熔融  $\Delta H$ -MPF 浓度的图；
- [0052] 图 29 是取自 DSC 数据的多个 MPF 的峰值归一化 LPTFE 第二熔化  $\Delta H$ -MPF 浓度的图；
- [0053] 图 30 是取自 DSC 数据的多个 MPF 的峰值归一化 LPTFE 熔融  $\Delta H$ -MPF 浓度的图；
- [0054] 图 31 是取自 DSC 数据的 LPTFE 第二熔点 -MPF 浓度的图；
- [0055] 图 32 是取自 DSC 数据的 LPTFE 熔融温度 -MPF 浓度的图；
- [0056] 图 33 是取自 DSC 数据的 MPF 相第二熔点 -MPF 浓度的图；和图 34 是取自 DSC 数据的 MPF 相的熔融熔点 -MPF 浓度的图；
- [0057] 图 35-37 对应于实施例 5, 其中：
- [0058] 图 35 是实施例 5 的 MFA 的 DSC 路径；
- [0059] 图 36 是实施例 5 的 LPTFE 的 DSC 路径；和
- [0060] 图 37 是实施例 5 的 MFA/LPTFE 共混物的 DSC 路径；
- [0061] 图 38 示出实施例 6 中所用的夹持装置；
- [0062] 图 39 和 40 示出实施例 7 的耐沾染性测试的结果；
- [0063] 图 41-47 对应于实施例 8, 其中：
- [0064] 图 41 是 PFA 的归一化熔融  $\Delta H$ -PFA 份数的图；
- [0065] 图 42 是接触角 -PFA 份数的图；
- [0066] 图 43 是“Diff CA”-PFA 份数的图；
- [0067] 图 44 是耐酸性等级 -PFA 份数的图；
- [0068] 图 45 是 PFA 熔融熔点 -PFA 份数的图；
- [0069] 图 46 是 PFA 第二熔点 -PFA 份数的图；和
- [0070] 图 47 是在酸时间 -PFA 份数图上叠加的耐酸性等级的等值线图；
- [0071] 图 48-54 对应于实施例 9, 其中：
- [0072] 图 48 是 FEP 的归一化熔融  $\Delta H$ -FEP 份数的图；
- [0073] 图 49 是接触角 -FEP 份数的图；
- [0074] 图 50 是“Diff CA”-FEP 份数的图；
- [0075] 图 51 是耐酸性等级 -FEP 份数的图；
- [0076] 图 52 是 FEP 的熔融熔点 -FEP 份数的图；
- [0077] 图 53 是 FEP 第二熔点 -FEP 份数的图；和
- [0078] 图 54 是在酸时间 -FEP 份数的图上叠加的耐酸性等级的等值线图；
- [0079] 图 55-61 对应于实施例 10, 其中：

- [0080] 图 55 是 MFA 的归一化熔融  $\Delta H$ -MFA 份数的图；
- [0081] 图 56 是接触角 -MFA 份数的图；
- [0082] 图 57 是“DiffCA”-MFA 份数的图；
- [0083] 图 58 是耐酸性等级 -MFA 份数的图；
- [0084] 图 59 是 MFA 的熔融熔点 -MFA 份数的图；
- [0085] 图 60 是 MFA 的第二熔点 -MFA 份数的图；和
- [0086] 图 61 是在酸时间 -MFA 份数的图上叠加的耐酸性等级的等值线图；
- [0087] 图 62-63 对应于实施例 11, 其中：
- [0088] 图 62 是 DH 熔融 1-PFA 份数的图；
- [0089] 图 63 是接触角 -PFA 份数的图；和
- [0090] 图 64 是 Diff CA-PFA 份数的图。
- [0091] 本文中列举的范例举例说明本发明的实施方案, 并且这些范例不应被视为以任何方式限制本发明的范围。

### 具体实施方式

[0092] 本发明提供共混含氟聚合物组合物。在一个实施方案中, 将第一含氟聚合物的液体分散体与第二含氟聚合物的液体分散体共混。第一含氟聚合物可为聚四氟乙烯 (PTFE), 例如通过分散聚合或乳液聚合方法聚合并且未经受附聚、辐射或热降解的低分子量 PTFE (LPTFE)。LPTFE 可以为水分散体的形式, 具有小于 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的平均粒径, 并且 LPTFE 具有 332°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。第二含氟聚合物可以为可熔融加工的含氟聚合物 (MPF), 例如全氟甲基乙烯基醚 (MFA)、氟化乙烯丙烯 (FEP) 或全氟丙基乙烯基醚 (PFA), 例如为水分散体的形式, 并具有小于 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的平均粒径。分散体的共混有利于 LPTFE 和 MPF 在亚微米水平上相互作用, 以有助于充分混合, 使得在干燥共混含氟聚合物组合物时, 形成代表含氟聚合物的真正合金的晶体结构, 该晶体结构具有与各含氟聚合物不同的熔融特性。共混含氟聚合物组合物可用于提供具有改善的抗渗性、耐沾染性、耐磨性、光滑度和更高接触角的涂层。

[0093] 已经发现, 本发明的共混含氟聚合物组合物在干燥或固化后包括两个相, 即 LPTFE 占优的相和 MPF 占优的相。

[0094] 如以下实施例所示的, 与不对应于熔融或再熔焓的最大值的组合物相比, 根据本发明制造的共混含氟聚合物组合物提供改善的阻隔性质, 以保护铝板不受盐酸侵蚀, 如通过由这些组物流延的膜的能力所证实的, 所述膜由具有对应于通过 DSC 测量的 MPF 占优的相的熔融或再熔焓的最大值的组分比例的共混物制成。

[0095] 如以下实施例所示的, 与不对应于熔融或再熔焓的最大值的组合物相比, 根据本发明制造的共混含氟聚合物组合物也提供改善的耐沾染性, 如通过由冷冻干燥的水分散体含氟聚合物共混物制成的喷涂粉末的基材所证实的, 所述共混物具有对应于通过 DSC 测量的 MPF 占优的相的熔融或再熔焓的最大值的组分比例。

[0096] 1. 低分子量聚四氟乙烯 (LPTFE)。

[0097] 本发明的共混含氟聚合物组合物的第一含氟聚合物可为聚四氟乙烯 (PTFE) 的液体分散体, 尤其可为具有低分子量 (LPTFE) 和 / 或如下详细讨论的其他性质的 PTFE 的液体

分散体。

[0098] 在一个实施方案中, LPTFE 通过本领域周知的聚合方法如分散聚合或乳液聚合来制备。这些聚合方法可以通过降低所产生的含氟聚合物的平均分子量的链转移剂来进行, 和 / 或经过其他方法来进行, 由此控制聚合过程以形成具有低分子量的 (LPTFE) 的直接聚合颗粒的液体分散体。

[0099] 在一些实施方案中, 通过分散聚合反应或乳液聚合产生之后, LPTFE 未经受附聚、辐射或热降解。

[0100] 特别地, LPTFE 在其制造过程中未经受任何附聚步骤, 因此保持如下所述的小的平均粒径。

[0101] 此外, 在本文所述的实施方案中, LPTFE 未经受热降解来降低其分子量。

[0102] 另外, 在本文所述的实施方案中, LPTFE 也未经受例如通过高能电子束进行的辐射来降低分子量。在这些实施方案中, 当经受电子顺磁共振 (EPR) 或电子自旋共振 (ESR) 光谱仪时, LPTFE 分散体不会显示光谱和 / 或将会低于检测限度, 这与经辐射的 PTFE 不同, 后者会显示出这种光谱和 / 或具有可检测的自由基。

[0103] 在大多数实施方案中, LPTFE 液体分散体将会是水分散体, 尽管 LPTFE 可分散到其他溶剂中和 / 或可以将原来在水相中的 LPTFE 相转移到另一种溶剂中, 例如有机溶剂, 包括己烷、丙酮或醇。

[0104] 如上所述产生的 LPTFE 将通常具有 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.9 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.75 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.5 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.4 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.3 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下或 0.2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。在一些实施方案中, LPTFE 可具有低至 30、50、100 或 150nm 或者大至例如 200、250 或 350nm 的平均粒径。

[0105] LPTFE 的数均分子量 ( $M_n$ ) 将通常小于 500000, 在大部分实施方案中, 可以低至 10000 以上、20000 以上或 25000 以上, 或可高至 200000 以下、100000 以下或 70000 以下、60000 以下或 50000 以下。

[0106] LPTFE 将具有等于或者小于 332°C 的第一熔化温度 ( $T_m$ ), 如通过合适的方法例如差示扫描量热法 (DSC) 测量的。在另一实施方案中, LPTFE 的第一熔融温度可等于或小于 330°C, 或者等于或小于 329°C, 或者等于或小于 328°C, 或者等于或小于 327°C, 或者等于或小于 326°C, 或者等于或小于 325°C。

[0107] LPTFE 可以以未稳定化或者最小稳定化的水分散体的形式提供。如本文所用的, “未稳定化的”或“最小稳定化的”是指基于 LPTFE 水分散体的重量计包含少于 1.0 重量%的传统表面活性剂如非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂的水分散体。在一些实施方案中, LPTFE 分散体可以以具有小于 1.0 重量%的表面活性剂、小于 0.8 重量%的表面活性剂、小于 0.6 重量%的表面活性剂或甚至小于 0.5 重量%的表面活性剂的水分散体的形式提供。

[0108] LPTFE 通常为低分子量 PTFE 均聚物的形式。但是, 在其他实施方案中, LPTFE 可包含少量的改性共聚单体, 在这种情况下 PTFE 为现有技术中称为如“改性 PTFE”或“痕量改性 PTFE”的共聚物。改性共聚单体的实施例包括全氟丙基乙烯基醚 (PPVE), 其他改性剂如六氟丙烯 (HFP)、三氯氟乙烯 (CTFE)、全氟丁基乙烯 (PFBE), 或其他全氟烷基乙烯基醚如全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 或全氟乙基乙烯基醚 (PEVE)。改性共聚单体通常以小于 0.1 重量%

的量存在,例如相对于 PTFE 计。

[0109] 合适的 LPTFE 分散体包括可得自 Chenguang R. I. C. I (成都,610036, 中国) 的 SFN-D, 以及可得自 DuPont 的 TE3877N。这些含氟聚合物具有下表 1 中列举的特征:

[0110] 表 1: 示例性低分子量聚四氟乙烯 (LPTFE) 的特征

[0111]

| LPTFE | 固体含量<br>(重量%) | 分子量<br>(Mn) | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 表面活性剂 (重量<br>%, 基于 LPTFE<br>重量计) (类型) | 第一熔化温度<br>(DSC) ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-------|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|--|
|-------|---------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|--|

[0112]

|         |    |               |      |              |                  |
|---------|----|---------------|------|--------------|------------------|
| SFN-D   | 25 | 10,000-20,000 | 0.19 | <1.0% (未稳定化) | 通常为<br>324.5~326 |
| TE3877N | 60 | --            | 0.2  | 6% (非离子型)    | 327.63           |

[0113] 本领域技术人员将理解, 上述 LPTFE 分散体 (作为通过受控的分散或乳液聚合方法以产生直接聚合的 LPTFE 且之后未经受附聚、热降解或辐射而获得的水分散体提供) 与市售其他 PTFE 材料截然不同。

[0114] 首先, 本发明的 LPTFE 分散体与通过本领域公知的聚合方法如粒状或悬浮聚合产生的 PTFE 截然不同, 本领域公知的所述聚合方法产生本领域中称为粒状 PTFE 树脂或粒状 PTFE 模塑粉的 PTFE。粒状 PTFE 树脂将通常具有高的分子量, 例如至少 1000000 以上的数均分子量 ( $M_n$ ), 并且第一熔化温度 ( $T_m$ ) 大于  $332^{\circ}\text{C}$ , 通常远远大于  $332^{\circ}\text{C}$ 。粒状 PTFE 树脂通常以固体粉末形式提供, 包括具有几个微米、通常为 10 至 700 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的平均粒径的颗粒。这些树脂也可提供为切细的树脂, 例如具有 20 至 40 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的平均粒径。

[0115] 另外, 本发明的 LPTFE 分散体与由高分子量的粒状 PTFE 树脂制备的较低分子量材料不同, 所述高分子量材料通过辐射或热降解而降解成称为粒状 PTFE 微粉的低分子量材料, 其通常具有 2 ~ 20 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的粒径。

[0116] 粒状 PTFE 微粉的实例包括可得自 DuPont 的 **Zonyl**<sup>®</sup> MP1200、MP1300 和 MP1400 树脂 (**Zonyl**<sup>®</sup> 是 E. I. du Pont de Nemours & Co. 的注册商标)。

[0117] 第二, 本发明的 LPTFE 分散体也与由分散或乳液聚合制备的高分子量 PTFE 分散体截然不同, 所述分散或乳液聚合在没有链转移剂的情况下进行, 由此聚合得到具有至少 1000000 以上的数均分子量 ( $M_n$ ) 和大于  $332^{\circ}\text{C}$ 、通常远远大于  $332^{\circ}\text{C}$  的第一熔化温度 ( $T_m$ ) 的高分子量 PTFE。这些高分子量 PTFE 分散体通常用以大于 1.0 重量%、通常远远大于 1.0 重量%的量存在的传统表面活性剂稳定。

[0118] 此外, 本发明的 LPTFE 分散体还与经由分散或乳液聚合产生并随后凝结或附聚的高分子量 PTFE 分散体截然不同。另外, 本发明的 LPTFE 分散体与下述高分子量 PTFE 分散体不同: 经分散或乳液聚合产生, 然后凝结或附聚, 然后经受热降解或辐射以形成低分子量 PTFE 粉末, 后者在本领域中称为 PTFE 微粉, 作为具有 2 ~ 20 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 粒径的固体粉末提供, 例如用于挤出和其他应用。PTFE 微粉的实例包括可得自 DuPont 的 **Zonyl**<sup>®</sup> MP1000、

MP1100、MP1500 和 MP1600 树脂 (**Zonyl®**是 E. I. du Pont de Nemours&Co. 的注册商标)。

[0119] 第三,本发明的 LPTFE 分散体也与如下 LPTFE 微粉不同:在链转移剂存在下经分散或乳液聚合而聚合,然后凝结形成例如具有 2 ~ 20 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 平均粒径的 PTFE 微粉。

[0120] 2. 可熔融加工的含氟聚合物 (MPF)。

[0121] 第二含氟聚合物可以为可熔融加工的含氟聚合物 (MPF),例如全氟甲基乙烯基醚 (MFA)、全氟乙基乙烯基醚 (EFA)、氟化乙烯丙烯 (FEP) 或全氟丙基乙烯基醚 (PFA) 的液体分散体。

[0122] 与上述 LPTFE 相似,MPF 可通过本领域公知的如散聚合或乳液聚合的聚合过程产生。这些聚合过程可用链转移剂进行,其降低所产生的含氟聚合物的平均分子量;和/或经其他方法进行,由此控制聚合过程以形成直接聚合的 MPF 颗粒的液体分散体。

[0123] 在多数实施方案中,在通过分散聚合或乳液聚合产生之后,MPF 未经受附聚、辐射或热降解。特别地,MPF 在其制造过程中未经受任何附聚步骤,因此保持小的平均粒径,如下文所述。

[0124] 多数实施方案中的 MPF 的液体分散体为水分散体,但是 MPF 可以分散到其他溶剂中和/或可以将原本在水相中的 MPF 相转移到其他溶剂中,例如有机溶剂中,包括己烷、丙酮或醇。

[0125] 如上所述产生的 MPF 通常将具有 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.9 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.75 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.5 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.4 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.3 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下或 0.2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。特别地,MPF 可具有低至 30、50、100 或 150nm 或高至 200、250 或 350nm 的平均粒径。

[0126] MPF 也可以以未稳定化或者最小稳定化的水分散体的形式提供。如本文所用的,“未稳定化”或“最小稳定化”是指基于 MPF 水分散体的重量计包含小于 1.0 重量%的传统表面活性剂如非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂的水分散体。在一些实施方案中,MPF 分散体可以以具有小于 1.0 重量%表面活性剂、小于 0.8 重量%表面活性剂、小于 0.6 重量%表面活性剂或小于 0.5 重量%表面活性剂的水分散体的形式提供。

[0127] 通常,MPF 的熔体流量 (MFR) 将大于 4g/10 分钟,如通过 ASTM D1238 所测得的。

[0128] 此外,MPF 通常具有约 3.0 重量%以上、例如 4.0 重量%以上、4.5 重量%以上、5.0 重量%以上、5.5 重量%以上或 6.0 重量%以上的共聚单体含量,即除四氟乙烯 (TFE) 之外的一种或更多种单体含量。

[0129] 合适的 MPF 分散体包括可得自 DuPont 的 TE7224 (PFA),可得自 Dyneon LLC 的 6900Z (PFA),可得自 DuPont 的 TE9568 (FEP),可得自 Daikin 的 Neofion ND-110 (FEP) 和可得自 Solvay 的 Hyflon XPH6202-1 (MFA)。这些 MPF 分散体具有表 2 中所述的特征:

[0130] 表 2

[0131] 示例性可熔融加工的含氟聚合物 (MPF) 的特征

[0132]

| MPF (类型)                          | 固体含量<br>(重量%) | 平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 熔体流量 (MFR)<br>(g/10 分钟) | 第一熔化温度<br>(DSC) ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-----------------------------------|---------------|---------------------------|-------------------------|--|
| DuPont TE7224 (PFA)               | 58.6          | 0.26                      | 2.4                     | 313.0 (肩 321.2)                        |
| Dyneon LLC6900Z<br>(PFA)          | 49.4          | 0.31                      | 19.4                    | 310.25                                 |
| DuPont TE9568 (FEP)               | 55.6          | 0.17                      | 11.9                    | 257.84                                 |
| Daikin NeofionND-110<br>(FEP)     | 56.5          | 0.16                      | --                      | 232.83                                 |
| Solvay Hyflon XPH<br>6202-1 (MFA) | 27.2          | 0.28                      | 4.5                     | 306.31(肩 287.29)                       |

[0133] 3. 共混含氟聚合物组合物。

[0134] 为形成本发明的共混含氟聚合物组合物, 将 LPTFE 液体分散体和 MPF 液体分散体共混到一起。当使用液体分散体时, 分散体可具有不同的固体含量, 并且本领域技术人员将认识到液体 LPTFE 和 MPF 分散体的湿重可基于分散体的固体含量和在所得共混组合物中期望的 LPTFE 和 MPF 的期望相对重量百分比来选择。

[0135] 应注意的是, 由于 LPTFE 和 MPF 是以上述具有小平均粒径的液体分散体的形式提供, 所以在分散体共混之后、在例如分散体干燥或熔化的后续加工步骤之前使 LPTFE 和 MPF 的颗粒在亚微米水平上相互接触。如上所述, LPTFE 和 MPF 在共混之前不附聚, 从而认为 LPTFE 和 MPF 的亚微米水平相互作用有利于形成高度晶体形式的干燥或固化含氟聚合物共混物, 据认为这对实现利用本发明共混组合物获得的有益结果很重要。

[0136] 特别地, 据认为本发明的共混含氟聚合物组合物及其混合方式, 导致 LPTFE 和 MPF 以 MPF 晶相更好地堆积。如下面实施例中讨论的, 在一个实施方案中, 对任何 LPTFE 或 MPF 而言最佳的晶体堆积可通过利用 DSC 检查找到两种组分 MPF 相的再熔峰的最大熔点和 / 或熔融 / 第二熔化的最大归一化热。另外, 如下实施例中所述, 与这些极大值相关的组合物也对应于这些材料的接触角数据和耐酸性中的峰。

[0137] 本文所述共混含氟聚合物组合物中 LPTFE 和 MPF 的相对比例、分数或质量百分比基于 LPTFE 和 MPF 含氟聚合物的总重, 不包括除 LPTFE 和 MPF 之外的其他含氟聚合物以及可能存在的非含氟聚合物组分, 例如水或其他溶剂、表面活性剂、颜料、填料和其他添加剂。

[0138] LPTFE 可占共混组合物的低至 5 重量%、10 重量%或 15 重量%或者多至 85 重量%、90 重量%或 95 重量%。在一个实施方案中, LPTFE 可占混合组合物的 40 重量%~60 重量%, 例如 50 重量%。MPF 可占共混组合物的多至 85 重量%、90 重量%或 95 重量%, 或少至 5 重量%、10 重量%或 15 重量%。在一个实施方案中, MPF 可占共混组合物的 40 重量%~60 重量%, 例如 50 重量%。

[0139] 以下是在本发明的共混物中 MPF 和 LPTFE 含氟聚合物的示例性含量范围, 已发现其体现本发明的有益特性; 如从以下实施例中可明显看到的。以下给出的含量范围包括所

有中间整数值。

[0140] 在一个实施方案中, LPTFE 和 MFA 的共混物可包含 35 重量%至 90 重量%的 MFA 和 10 重量%至 65 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 45 重量%至 76 重量%的 MFA 和 24 重量%至 65 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 56 重量%至 76 重量%的 MFA 和 24 重量%至 44 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 63 重量%至 70 重量%的 MFA 和 30 重量%至 37 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 67 重量%的 MFA 和 33 重量%的 LPTFE。

[0141] 在一个实施方案中, LPTFE 和 FEP 的共混物可包含 25 重量%至 90 重量%的 FEP 和 10 重量%至 75 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 35 重量%至 90 重量%的 FEP 和 10 重量%至 65 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 35 重量%至 55 重量%的 FEP 和 45 重量%至 65 重量%的 LPTFE、或 60 重量%至 90 重量%的 FEP 和 10 重量%至 40 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 40 重量%至 50 重量%的 FEP 和 50 重量%至 60 重量%的 LPTFE、或 75 重量%至 85 重量%的 FEP 和 15 重量%至 25 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 50 重量%的 FEP 和 50 重量%的 LPTFE、或 75 重量%的 FEP 和 25 重量%的 LPTFE。

[0142] 在一个实施方案中, LPTFE 和 PFA 的共混物可包含 37 重量%至 80 重量%的 PFA 和 20 重量%至 63 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 37 重量%至 65 重量%的 PFA 和 35 重量%至 63 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 43 重量%至 63 重量%的 PFA 和 37 重量%至 57 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 50 重量%至 60 重量%的 PFA 和 40 重量%至 50 重量%的 LPTFE。在另一个实施方案中, 这种共混物可包含 53 重量%的 PFA 和 47 重量%的 LPTFE。

[0143] 第一和第二含氟聚合物的水分散体可用例如缓慢搅拌或这经由另外的低或中等剪切方法共混, 所述方法能使含氟聚合物颗粒的附聚、凝聚或原纤化最小化。

[0144] 共混含氟聚合物组合物可以以共混分散体的形式使用, 例如作为湿涂层系统的一部分, 所述湿涂层系统被应用到基材, 然后例如通过热固化进行固化以形成膜涂层。共混含氟聚合物组合物自身可包括涂层或膜, 或者可为包括其他组分的更全面配制的涂覆体系的一个组分。此外, 共混含氟聚合物组合物自身可以是直接应用到基材表面的底涂料或其组分, 和 / 或自身可以是应用到底涂层上的面涂层或其组分。

[0145] 共混含氟聚合物组合物通常会被热固化, 但是也可通过例如水蒸发、冷冻干燥或喷雾干燥来干燥, 例如以形成共混粉末。共混含氟聚合物可以作为粉末使用和 / 或可形成固体片剂, 其可用于制造挤出制品如电线、电缆、燃油软管内衬或其他管材以及可注塑成型的物品。

[0146] 如果期望的话, 共混含氟聚合物组合物还可包含辅助组分或添加物, 例如填料、强化添加剂、颜料和成膜剂, 这取决于共混含氟聚合物组合物的最终用途。

[0147] 4. 共混含氟聚合物组合物的冷冻干燥。

[0148] 在用冷冻干燥法干燥根据本发明制造的共混含氟聚合物分散体时, 共混分散体在冷冻机中在 0℃以下例如 -60℃~ -20℃被冷冻。通常, 冷冻可以在 6-24 小时内完成。在冷冻之前可将共混水分散体倾倒、舀取或以其他方式转移到托盘中, 然后托盘放入冷冻机中, 在托盘内冷冻。

[0149] 含氟聚合物分散体可以含水、含有或不含表面活性剂、含有或不含桥接溶剂（用于帮助额外的树脂分散 / 溶剂化的有机溶剂）。如果使用桥接溶剂，则它们应具有足够低的浓度并具有足够高的熔点以免抑制冷冻。

[0150] 然后，进行升华，例如通过使用亚大气压（sub-atmospheric pressure）或真空进行。使用减压导致载体从冷冻状态直接升华到气态，从而避免固体到液体和液体到气态的转化。减压可通过真空泵产生，例如，范围为 0.01 大气压至 0.99 大气压，或 0.04 大气压至 0.08 大气压。通常，升华可在 12-48 小时内完成。

[0151] 冷冻干燥可在实践中低于含氟聚合物的玻璃转化温度的温度进行。聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$  是其从玻璃态变成橡胶态的温度。 $T_g$  的测量值将取决于聚合物的分子量、其热史和老化，以及加热和冷却的速度。典型值为：MFA 为约  $75^\circ\text{C}$ ，PFA 为约  $75^\circ\text{C}$ ，FEP 为约  $-208^\circ\text{C}$ ，PVDF 为约  $-45^\circ\text{C}$ 。此外，可控制所述温度以有助于升华过程和避免载体液体熔化。一个有益的巧合是，这些控制也将温度保持在一些列出材料的  $T_g$  值以下。因此，方法可在环境温度下进行。或者，方法可在高于环境温度的温度下进行，目的是减少完成所述过程所需的时间。

[0152] 可在升华发生后或在本发明的过程的任意点处理共混含氟聚合物组合物。这种修改可包括碾磨和辐照含氟聚合物组合物。含氟聚合物组合物的辐照一般在碾磨之后进行以促进粒径控制。碾磨调整含氟聚合物组合物的粒径分布，例如减小平均粒径以产生更细的粉末。通常碾磨可常规地在针磨机或喷射磨中进行。

[0153] 当所述方法还包括辐照改性含氟聚合物颗粒时，这通常将在粉末上进行，但是或者在分散体上进行。辐照调整改性含氟聚合物的熔化特性，例如降低熔化温度 / 玻璃化转变温度和增加熔体流量。含氟聚合物分散体的辐照在美国专利 No. 7, 220, 483 中讨论，其公开内容通过引用明确并入本文。

[0154] 冷冻干燥方法不会导致颗粒紧密附聚，而是产生细粉，其适合用于挤出、常规粉末喷涂应用技术或在含水或有机介质中再分散。易碎粉末可轻易地破碎以进行颗粒尺寸改变。所述方法可在低于含氟聚合物的玻璃化转变温度的温度下进行，相反地涉及喷雾干燥和凝结的已知方法需要完全超过  $100^\circ\text{C}$  的温度。环境温度的使用允许更大的能源效率，同时高于环境温度但是低于玻璃化转变温度的温度的使用可用于提高升华过程的速度。高于环境的温度也可用于促进二次干燥，驱走任何残余的痕量液体载体。

[0155] 冷冻干燥法可用于制备改性含氟聚合物粉末材料，不论所述含氟聚合物是否倾向于可原纤化或不可原纤化。可原纤化聚合物是在暴露于剪切力时形成纤维的聚合物。涉及喷雾干燥和凝结的已知方法都将固体含氟聚合物颗粒暴露于剪切力下，这可导致产生难处理的材料。本发明在任何阶段都不涉及剪切力，因此适合用于可原纤化的含氟聚合物。所述方法可用于由液体载体中可泵送或不可泵送的固体含氟聚合物颗粒的悬浮体制备改性含氟聚合物的粉末材料。所述分散体可能因为高的粘度或剪切敏感度而不可泵送。所述方法不涉及其中必须泵送任何悬浮体的步骤。相反地，分散体可倾倒入入托盘用于冷冻，并且可以将固体冷冻块转移到真空室中。

[0156] **实施例**

[0157] 下列非限制性实施例示出本发明的多种特性和特征，但不应被解释为限制于此。在所有的实施例中或本文其他地方，百分比以重量计，除非另有说明。

[0158] 文中有几幅图原本是以彩色制作的,并且包括颜色变化的特征以代表与被测试 LPTFE 和 / 或 MPF 材料的不同类型或等级相关的数据点,目的是区别与这些材料不同类型或等级相关的数据。现在文中给出的图是黑白的,主要示出基于数据点收集的数据的趋势,而无需将各种特征和数据点与所使用 LPTFE 和 / 或 MPF 材料的具体类型或等级相关联。

#### [0159] 实施例 1-5 的介绍

[0160] 实施例 1-3 表示 LPTFE (SFN-D, Chenguang) 分别与 PFA (du Pont PFA TE7224, Lot#0804330005, 固体 = 58.6 %) (实施例 1); FEP (DuPont FEP 分散体 TE9568, Lot#080333032, 固体 = 55.6 %) (实施例 2); 和 PFA (Solvay Hyflon MFA XPH6202-1, Lot#Lab, 固体 = 27.2%) (实施例 3) 中每一种的共混物的三组数据。所示数据用差示扫描量热法 (DSC) 获得,并且,在多数情况下,图中的各个数据点均得取自 DSC 曲线。

[0161] 实施例 1-3 中,“归一化”是指对原始混合物中的给定组分的份数进行归一化的数据,即对于 SFN-D 相而言,归一化 SFN-D 数据通过 {SFN-D 数据} / (1-[MPF]) 给出。

[0162] 实施例 1-4 的共混含氟聚合物组合物的制备概括如下。在空气中将给定量的含氟聚合物水分散体在混合机中混合 30 分钟以确保分散体均匀混合。在低至中等剪切力下混合混合物以避免共混分散体凝结。使用塑料滴管将已知重量的经混合的共混分散体放入预称重的干燥盘中。将分散体在烤箱中、在 100°C 闪蒸 30 分钟,然后将残余粉末在 200°C 下再干燥 30 分钟。在经干燥的粉末冷却到室温之后,称量粉末并计算经混合的分散体中的固体物重量%。由此共混含氟聚合物粉末备好用于 DSC 分析。

[0163] 对于 DSC 分析,将 10mg (+/-1mg) 的干燥粉末放入铝制 DSC 样品盘中,并用标准盖密封所述盘。DSC 的加热和冷却循环如下:(1) 以 15.0°C / 分钟升至 400°C;(2) 恒温 1.00 分钟;(3) 以 15.0°C / 分钟降至 135°C;(4) 恒温 1.00 分钟;(5) 以 15.0°C / 分钟升至 400°C;和 (6) 空气冷却。

[0164] 在 (1) 升温加热过程中获得熔化峰。在 (3) 冷却过程中获得结晶峰。在 (5) 加热过程中获得第二熔化峰。

#### [0165] 实施例 1

##### [0166] MFA/LPTFE 共混物

[0167] MFA/SFN-D 共混物样品得自多种来源,包括通过冷冻干燥形成的粉末、经干燥的混合分散体和经刮擦的干燥膜。共混物的初始形式不影响观察。

[0168] 在 DSC 中对这些材料的主要观察结果为:在 MFA 相的再熔化和熔融峰中存在最大值,其对应于观察的熔点中的最大值。这些最大值出现在已知赋予本发明有益效果的组合物中(即,约 65% -75% [MFA];见图 1-5)并且据认为是其特征。在这些组合物中,SFN-D 相也产生相对于纯 SFN-D 更高的熔化焓,但是在这种情况下,熔点较低(图 8-11)。看起来,两个相在这些条件下都经历了结晶度增加,并且在 MFA 相的情况下,看起来这可能与更致密的晶体有关。换言之,两个相的组合看起来结晶度更高。这无疑改善了抗渗透性并且预计会降低表面能量(降低沾染等)。

[0169] 当对所有的 MFA 数据进行拟合时,在约 70% MFA 处,MFA 相的再熔化峰在峰面积(熔化热)和熔点方面都存在最大值,其对应于期望的特性。熔融热数据显示其峰移向稍低的 MFA 含量。这可能是由于第一和第二含氟聚合物在第一熔点的不完全混合引起的,但是更有可能是由于样品加热-冷却时熔点的明显移动引起的。



[0184] 实施例 4

[0185] 图 27-34 概括了关于本发明组合物的 MPF 相熔融和熔化焓曲线位置的不同,其清除地示出每个 MPF 的最大值(图 27,28),而相应的 PFA 和 MFA 的 SFN-D 相看起来在 [MPF] 轴上移动,移动的量相当于 MPF 相峰的 [MPF] 之差(图 29,30)。对于 SFN-D 熔融和第二熔化温度发现了相似的移动(图 31,32)。

[0186] 对图 27-34 的检查显示,PFA 曲线相对于 MFA 曲线向较低的 [MPF] 移动了 10-20%。对比实施例 1 和 3 中本发明有益效果的区域,观察到了强相关性。在 PFA 中,这出现在约 50% PFA 和 MFA 为约 70%处。FEP 可能也显示两个区域,一个在约 40% FEP 处,另一个在大约 > 80% FEP 处。

[0187] 实施例 5

[0188] PTFE/MFA 共混物

[0189] 将用 PTFE 固体上的 0.6% D6483(100%聚硅氧烷)稳定化的 SFN-DN PTFE 水分散体添加到 MFA6202-1MFA 分散体中得到 25 : 75 的 PTFE : MFA 固体含量。分散体在缓慢搅拌下混合。冷冻且冷冻干燥混合物。将所得干粉末以木聚糖 4018/G0916 为底漆通过静电喷枪施用到喷砂铝板上。将所述板在 150°C 下闪蒸并在 400°C 固化 20 分钟。粉末熔化形成连续的膜。

[0190] 下面参考图 35-37 中的三组 DSC 数据。将相对于纯聚合物的熔点移动(图 35-MFA 和图 36-PTFE)与合金(25PTFE,75MFA)图 37 进行的比较显示聚合物形成真正合金并共结晶在一起。

[0191] 通过这个方法产生的 MFA/PTFE 共混物具有一些优点。MFA 聚合物的结晶性质的提高可通过考虑 DSC 数据中的熔融热来证明。高结晶聚合物具有更好的阻隔特性。此外,冷冻干燥过程产生均匀的 PTFE 和 MFA 共混物。纳米级的混合和冷冻干燥将聚合物颗粒锁在原位;没有出现各聚合物组分的宏观附聚。

[0192] 实施例 6

[0193] PTFE/MFA 共混物的搭接剪切测试

[0194] 在该实施例中,研究了用对照 PFA 含氟聚合物和用根据本发明制造的共混 LPTFE/MFA 含氟聚合物制造的涂层的释放特性。用于评价的测试方法为 ASTM D1002(通过拉伸负荷(金属对金属)测试单搭接接点的胶粘剂结合表面的表观剪切强度的标准测试方法),对所述测试方法进行如下修改。

[0195] 对照含氟聚合物为 Daikin ACX-31PFA 粉末。实验用共混含氟聚合物粉末通过如下方法制备:共混 MFA 分散体(Solvay Hyflon MFA XPH6202-1,27.2%固体物)和 LPTFE 分散体(SFN-D,25%固体物),然后冷冻干燥以在所得粉末中给出比例为 75 : 25 重量%的 MFA : PTFE。

[0196] 准备喷砂铝的样板然后用木聚糖 80-178/G3435 黑色金属底漆处理,然后在 150°C 闪蒸并进行冷却。对照和实验用粉末通过静电粉末喷涂施加并随后在 400°C 固化 15 分钟。对于涂层板的喷砂预处理是一种方法改进,从而确保一致的涂覆表面,其进而在结果中给出较少的分散。利用新涂覆的板比重复使用测试板得到更大的一致性。

[0197] 所用的铝板为 1" 宽 × 4" 长。一块板被涂覆,第二板用乙醇进行溶剂擦拭。对测试方法的一个改进是小心准备测试用板以确保两组板在程序上没有差别。将

PSI-326 (Polymeric Systems Inc.) 环氧树脂胶粘剂以 1 : 1w/w 混合约 45 秒, 然后施加到两个表面。观察到纯铝板接收较大部分, 而涂覆板被弄脏, 直到全部弄湿。标称 0.6mm 的固体球状玻璃珠散落到铝板上。

[0198] 测试利用 PSI326 环氧树脂胶粘剂进行。排列成对的板对齐并用强弹簧夹牢固地夹在一起, 如图 38 所示。涂覆板和胶粘剂重叠 1 平方英寸。环氧树脂 / 粘合剂结合的厚度利用玻璃珠 (0.6mm) 设定。手动混合胶粘剂并施加到板上, 所述板然后被夹在一起。静置板 72 小时然后在 Lloyd Tensometer 上测试。夹子的使用是对测试方法的另一项改进。另一项改进包括立即移除过量胶粘剂而不影响粘合。经夹持的板静置 72 小时然后测试。

[0199] 得到以下结果:

[0200] 表 3

[0201] 对照含氟聚合物

[0202]

| 板号 | 拉脱力 (N) |
|----|---------|
| 1  | 185     |
| 2  | 235     |
| 3  | 216     |
| 4  | 158     |

[0203] 表 4

[0204] 实验用共混含氟聚合物

[0205]

| 板号 | 拉脱力 (N) |
|----|---------|
| 1  | 95.1    |
| 2  | 81.3    |
| 3  | 94.0    |
| 4  | 83.0    |

[0206] 从前述内容可见, 利用实验用共混含氟聚合物制成的涂层比利用对照含氟聚合物制成的涂层表现出更好的剥离特性, 如通过小约 50% 的拉脱力所证实的。

[0207] 实施例 7

[0208] 耐沾染性

[0209] 在该实施例中, 研究了由对照 PFA 含氟聚合物和由根据本发明制造的共混 LPTFE/MFA 含氟聚合物制备的涂层的耐沾染性。

[0210] 对照含氟聚合物为 Daikin ACX-31PFA 粉末。实验用共混含氟聚合物粉末通过如下方式制备: 共混 MFA 分散体 (Solvay Hyflon MFA XPH6202-1, 27.2% 固体物) 和 LPTFE

分散体 (SFN-D, 25% 固体物), 然后冷冻干燥以在所得粉末中给出比例为 75 : 25 重量%的 MFA : PTFE。

[0211] 两个铝板用木聚糖 80-178/G3435 黑色金属底漆处理, 然后在 150°C 闪蒸并允许冷却。对照和实验用粉末通过静电粉末喷涂应用, 然后在 400°C 固化 10 分钟, 特别地, 如图 39 中所示那样涂覆板, 使每个板在其左侧涂覆对照涂层, 在其右侧涂覆实验用涂层。

[0212] 参考图 39, 将六种易沾染的材料, 包括糖水 (A-1)、梅林辣酱汁 (worcestershire sauce) 和糖 (B-1)、蜂蜜 BBQ 酱 (C-1)、番茄酱和糖 (D-1)、酱油和糖 (E-1) 和橙汁 (F-1) 滴到板的每一侧上, 然后在 205°C 烘烤到对照和实验涂层上 30 分钟。冷却之后, 然后翻转每个板并轻轻地拍一次。从图 39 和 40 可看出, 涂有实验用涂层的每个板的右侧在耐沾染性都显示出改善, 尽管对于酱油和糖 (E-1) 没有观察到改善。

[0213] 实施例 8-10 介绍

[0214] 以下给出 MPF/LPTFE 共混物的其他实施例, 其中考虑到更详细的热数据、接触角和耐酸性检查。

[0215] 数据汇总在下表 5 中, 其中各列的解释如下:

[0216] • “MPF%” 和 “LPTFE%” 是 MPF 和 LPTFE 组分的重量分数, 即 0.1 为 10 重量%。

[0217] • “CA” 是水滴的接触角, 以度计, 根据 Young Relation、利用可得自 Kruss GmbH of Hamburg (德国) 的 “滴形状分析” 系统 (DSA10) 测量。

[0218] • “Diff CA” 是给定组分 / 混合物的接触角与纯 MPF 和 LPTFE 组分的接触角的线性插值之差, 以度计。

[0219] • “Mpt” 是指熔点, 以 °C 计, 利用下述 DSC 程序测定。

[0220] • 酸等级量表是根据下述程序的 0.1-1 标尺, 其中 1 代表通过摄影检查判定的优异的耐酸性。

[0221] • 焓 (“DH”) 单位是 J/g。

[0222] 实施例 10-12 分别表示 LPTFE (SFN-D, Chenguang) 与第一 PFA (在表 13 中称为 “PTFE (A)”) (Dyneon PFA6900Z Lot#38C1998X, 固体 = 49.4%)、第二 PFA (在下表 13 中称为 “PTFE (B)”) (du Pont PFATE7224, Lot#0804330005, 固体 = 58.6%) (实施例 10); FEP (Neofion FEPND-110 Dispersion, Lot#ND110R86001, 固体为 56.5%) (实施例 11); 和 MFA (Solvay Hyflon MFA XPH6202-1, Lot#Lab, 固体 = 27.2%) (实施例 12) 中的每一种的共混物的三组数据。

[0223] 所示数据用差示扫描量热法 (DSC) 获得, 并且, 在多数情况下, 图 41-64 中的各数据点各个取自 DSC 曲线。

[0224] 在实施例 10-12 中, “归一化” 是指将原始混合物中的给定组分的份数进行归一化后的数据, 即对于 SFN-D 相, 归一化的 SFN-D 数据通过 {SFN-D data} / (1-[MPF]) 给出。

[0225] 实施例 10-12 的共混含氟聚合物组合物的制备如下。在空气中将给定量的含氟聚合物水分散体在混合机中混合 30 分钟以确保分散体均匀混合。在低至中等剪切力下混合混合物以避免共混分散体凝结。使用塑料滴管将已知重量的经混合的共混分散体放入预称重的干燥盘中。分散体在烘箱中在 100°C 下闪蒸 30 分钟, 然后将残余粉末在 200°C 下再干燥 30 分钟。经干燥的粉末冷却到室温之后, 称量粉末并计算混合的分散体中的固体物重量%。由此共混含氟聚合物粉末备好用于 DSC 分析。

[0226] 对于 DSC 分析,将 10mg(+/-1mg) 的干燥粉末放入铝制 DSC 样品盘,并且用标准盖密封所述盘。DSC 的加热和冷却循环如下:(1) 以 15.0°C / 分钟升至 400°C;(2) 恒温 1.00 分钟;(3) 以 15.0°C / 分钟降至 135°C;(4) 恒温 1.00 分钟;(5) 以 15.0°C / 分钟升至 400°C;和 (6) 空气冷却。

[0227] 在 (1) 升温加热过程中获得熔化峰。在 (3) 冷却过程中获得结晶峰。在 (5) 加热过程中获得第二熔化峰。

[0228] 用于接触角和耐酸性测试的板制备方法如下:

[0229] 1. 以期望比例制备 MPF 和 LPTFE 的液体共混物。

[0230] 2. 向步骤 1 中产生的共混物中添加合适的制剂。用下列制剂和百分比制备用于消耗的共混物。

[0231] 3. 轻轻地共混混合物以避免气泡。

[0232] 4. 用吸量管施加少量到铝脱脂板。

[0233] 5. 用 3 密尔湿路径鸟式施涂器 (3mil wet path bird applicator) 以平滑的运动将涂料涂到板上。

[0234] 6. 在 200° F 闪蒸所述板大约 5-10 分钟。

[0235] 7. 将所述板升至 400° F 并再闪蒸 5 分钟。

[0236] 8. 在 750° F 固化所述板 10 分钟。

[0237] 酸蚀测试程序如下:

[0238] 1. 修整所述板以配合到可用的最大具盖培养皿中。

[0239] 2. 在所述板上的两个不同位置施加 6000  $\mu$ L 的 36.5-38% 的浓 HCl,以说明形成不一致膜的任何可能性。

[0240] 3. 小心地将具有 HCl 的板放入培养皿中。

[0241] 4. 用盖盖上培养皿并用真空脂密封。

[0242] 5. 每隔 1 小时为板拍照,共 8 小时。

[0243] 6. 在第六小时末用 0.1-1(0.1 最差 -1 最好) 的等级量表将照片分级。结果示于下表 5 中:

[0244] 表 5:MPF/LPTFE 共混物

[0245]

| MPF<br>类型 | MPF<br>% | LPTFE<br>% | CA     | Diff<br>CA | 酸等级<br>(0-1<br>量级) | 熔融<br>mpt<br>MPF | 熔融<br>mpt<br>LPTFE | 第二<br>熔化<br>mpt<br>MPF | 第二<br>熔化<br>mpt<br>LPTFE | 归一化<br>DH<br>熔融<br>MPF | 归一化<br>DH<br>再熔化<br>MPF |
|-----------|----------|------------|--------|------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| FEP       | 0        | 1.00       | 133.97 | -0.23      | 0.1                | .                | 310.55             | .                      | 326.67                   | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0        | 1.00       | 134.02 | -0.18      | 0.1                | .                | 310.55             | .                      | 326.67                   | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0        | 1.00       | 134.62 | 0.42       | 0.1                | .                | 310.55             | .                      | 326.67                   | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0.1      | 0.90       | 130.64 | -1.96      | 0.1                | .                | 310.45             | .                      | 326.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0.1      | 0.90       | 130.65 | -1.95      | 0.1                | .                | 310.45             | .                      | 326.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0.1      | 0.90       | 129.21 | -3.39      | 0.1                | .                | 310.45             | .                      | 326.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0.2      | 0.80       | 126.69 | -4.31      | 0.6                | .                | 310.5              | .                      | 326.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0.2      | 0.80       | 127.53 | -3.47      | 0.6                | .                | 310.5              | .                      | 326.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0.2      | 0.80       | 129.21 | -1.79      | 0.6                | .                | 310.5              | .                      | 326.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| FEP       | 0.4      | 0.60       | 129.77 | 1.98       | 1                  | 213.96           | 309.99             | 232.56                 | 326.46                   | 8.0                    | 9.9                     |
| FEP       | 0.4      | 0.60       | 129.77 | 1.98       | 1                  | 213.96           | 309.99             | 232.56                 | 326.46                   | 8.0                    | 9.9                     |
| FEP       | 0.4      | 0.60       | 129.54 | 1.75       | 1                  | 213.96           | 309.99             | 232.56                 | 326.46                   | 8.0                    | 9.9                     |
| FEP       | 0.45     | 0.55       | 129.78 | 2.79       | 1                  | 213.35           | 309.9              | 233.1                  | 326.08                   | 11.6                   | 10.9                    |
| FEP       | 0.45     | 0.55       | 129.55 | 2.56       | 1                  | 213.35           | 309.9              | 233.1                  | 326.08                   | 11.6                   | 10.9                    |
| FEP       | 0.45     | 0.55       | 128.43 | 1.44       | 1                  | 213.35           | 309.9              | 233.1                  | 326.08                   | 11.6                   | 10.9                    |
| FEP       | 0.5      | 0.50       | 127.38 | 1.19       | 1                  | 212.62           | 309.48             | 232.87                 | 325.93                   | 16.4                   | 9.9                     |
| FEP       | 0.5      | 0.50       | 128.90 | 2.71       | 1                  | 212.62           | 309.48             | 232.87                 | 325.93                   | 16.4                   | 9.9                     |
| FEP       | 0.5      | 0.50       | 130.16 | 3.97       | 1                  | 212.62           | 309.48             | 232.87                 | 325.93                   | 16.4                   | 9.9                     |
| FEP       | 0.55     | 0.45       | 126.95 | 1.56       | 0.9                | 212.6            | 309.41             | 233.53                 | 325.42                   | 13.2                   | 9.5                     |
| FEP       | 0.55     | 0.45       | 128.54 | 3.15       | 0.9                | 212.6            | 309.41             | 233.53                 | 325.42                   | 13.2                   | 9.5                     |
| FEP       | 0.55     | 0.45       | 126.89 | 1.50       | 0.9                | 212.6            | 309.41             | 233.53                 | 325.42                   | 13.2                   | 9.5                     |
| FEP       | 0.6      | 0.40       | 127.92 | 3.34       | 0.5                | 214.36           | 309.4              | 233.45                 | 325.24                   | 11.7                   | 11.0                    |
| FEP       | 0.6      | 0.40       | 127.60 | 3.02       | 0.5                | 214.36           | 309.4              | 233.45                 | 325.24                   | 11.7                   | 11.0                    |
| FEP       | 0.6      | 0.40       | 127.38 | 2.80       | 0.5                | 214.36           | 309.4              | 233.45                 | 325.24                   | 11.7                   | 11.0                    |
| FEP       | 0.7      | 0.30       | 126.75 | 3.77       | 0.4                | 215.51           | 308.69             | 235.16                 | 325.16                   | 12.4                   | 9.3                     |
| FEP       | 0.7      | 0.30       | 125.96 | 2.98       | 0.4                | 215.51           | 308.69             | 235.16                 | 325.16                   | 12.4                   | 9.3                     |
| FEP       | 0.7      | 0.30       | 126.23 | 3.25       | 0.4                | 215.51           | 308.69             | 235.16                 | 325.16                   | 12.4                   | 9.3                     |
| FEP       | 0.8      | 0.20       | 122.48 | 1.10       | 0.2                | 215.21           | 307.93             | 234.79                 | 324.63                   | 15.1                   | 10.9                    |
| FEP       | 0.8      | 0.20       | 122.61 | 1.23       | 0.2                | 215.21           | 307.93             | 234.79                 | 324.63                   | 15.1                   | 10.9                    |
| FEP       | 0.8      | 0.20       | 123.87 | 2.49       | 0.2                | 215.21           | 307.93             | 234.79                 | 324.63                   | 15.1                   | 10.9                    |
| FEP       | 0.9      | 0.10       | 119.87 | 0.10       | 0.1                | 218.96           | 306.42             | 235.27                 | 325.49                   | 15.7                   | 11.6                    |
| FEP       | 0.9      | 0.10       | 116.29 | -3.48      | 0.1                | 218.96           | 306.42             | 235.27                 | 325.49                   | 15.7                   | 11.6                    |
| FEP       | 0.9      | 0.10       | 120.07 | 0.30       | 0.1                | 218.96           | 306.42             | 235.27                 | 325.49                   | 15.7                   | 11.6                    |

[0246]

| MPF<br>类型 | MPF<br>% | LPTFE<br>% | CA     | Diff<br>CA | 酸等级<br>(0-1<br>量级) | 熔融<br>mpt<br>MPF | 熔融<br>mpt<br>LPTFE | 第二<br>熔化<br>mpt<br>MPF | 第二<br>熔化<br>mpt<br>LPTFE | 归一化<br>DH<br>熔融<br>MPF | 归一化<br>DH<br>再熔化<br>MPF |
|-----------|----------|------------|--------|------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| FEP       | 1        | 0.00       | 119.27 | 1.10       | 0.1                | .                | .                  | .                      | .                        | .                      | .                       |
| FEP       | 1        | 0.00       | 117.13 | -1.04      | 0.1                | .                | .                  | .                      | .                        | .                      | .                       |
| FEP       | 1        | 0.00       | 117.47 | -0.70      | 0.1                | .                | .                  | .                      | .                        | .                      | .                       |
| MFA       | 0        | 1.00       | 135.23 | 0.94       | 0.1                | .                | 310.44             | .                      | 327.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0        | 1.00       | 134.35 | 0.06       | 0.1                | .                | 312.6              | .                      | 330.31                   | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0        | 1.00       | 133.30 | -0.99      | .                  | .                | 310.44             | .                      | 327.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0        | 1.00       | 135.23 | 0.94       | .                  | .                | 312.6              | .                      | 330.31                   | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0        | 1.00       | 134.35 | 0.06       | .                  | .                | 310.44             | .                      | 327.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0        | 1.00       | 133.30 | -0.99      | .                  | .                | 312.6              | .                      | 330.31                   | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0.1      | 0.90       | 133.68 | 0.56       | 0.1                | .                | 310                | .                      | 327.65                   | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0.1      | 0.90       | 133.90 | 0.78       | .                  | .                | 310                | .                      | 327.65                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.1      | 0.90       | 132.55 | -0.57      | .                  | .                | 310                | .                      | 327.65                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.15     | 0.85       | 133.58 | 1.04       | 0.1                | .                | 309.65             | .                      | 327.77                   | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0.15     | 0.85       | 133.46 | 0.92       | .                  | .                | 309.65             | .                      | 327.77                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.15     | 0.85       | 133.73 | 1.19       | .                  | .                | 309.65             | .                      | 327.77                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.25     | 0.75       | 131.09 | -0.28      | 0.1                | .                | 311.07             | .                      | 326.32                   | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA       | 0.25     | 0.75       | 129.69 | -1.68      | .                  | .                | 311.07             | .                      | 326.32                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.25     | 0.75       | 129.86 | -1.51      | .                  | .                | 311.07             | .                      | 326.32                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.35     | 0.65       | 126.60 | -3.60      | 0.1                | 287.84           | 307.87             | .                      | 326.25                   | 1.8                    | 0.0                     |
| MFA       | 0.35     | 0.65       | 120.23 | -9.97      | .                  | 287.84           | 307.87             | .                      | 326.25                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.35     | 0.65       | 132.28 | 2.08       | .                  | 287.84           | 307.87             | .                      | 326.25                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.4      | 0.60       | 132.30 | 2.69       | 0.1                | 283.08           | 306.95             | .                      | 326.1                    | 2.3                    | 0.0                     |
| MFA       | 0.4      | 0.60       | 132.42 | 2.81       | .                  | 283.08           | 306.95             | .                      | 326.1                    | .                      | .                       |
| MFA       | 0.4      | 0.60       | 131.88 | 2.27       | .                  | 283.08           | 306.95             | .                      | 326.1                    | .                      | .                       |
| MFA       | 0.45     | 0.55       | 133.25 | 4.22       | 0.1                | 283.72           | 306.29             | .                      | 325.59                   | 2.9                    | 0.0                     |
| MFA       | 0.45     | 0.55       | 132.62 | 3.59       | .                  | 283.72           | 306.29             | .                      | 325.59                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.45     | 0.55       | 131.42 | 2.39       | .                  | 283.72           | 306.29             | .                      | 325.59                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.5      | 0.50       | 134.16 | 5.72       | 0.1                | 283.55           | 304.71             | .                      | 325.84                   | 3.1                    | 0.0                     |
| MFA       | 0.5      | 0.50       | 132.86 | 4.42       | .                  | 283.55           | 304.71             | .                      | 325.84                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.5      | 0.50       | 132.06 | 3.62       | .                  | 283.55           | 304.71             | .                      | 325.84                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.55     | 0.45       | 132.34 | 4.48       | 0.1                | 284.7            | 304.18             | 303.13                 | 324.71                   | 5.1                    | 1.6                     |
| MFA       | 0.55     | 0.45       | 130.89 | 3.03       | .                  | 284.7            | 304.18             | 303.13                 | 324.71                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.55     | 0.45       | 130.30 | 2.44       | .                  | 284.7            | 304.18             | 303.13                 | 324.71                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.6      | 0.40       | 132.26 | 4.98       | 0.9                | 285.13           | 302.96             | 303.63                 | 323.41                   | 4.8                    | 2.1                     |
| MFA       | 0.6      | 0.40       | 131.84 | 4.56       | .                  | 285.13           | 302.96             | 303.63                 | 323.41                   | .                      | .                       |
| MFA       | 0.6      | 0.40       | 132.10 | 4.82       | .                  | 285.13           | 302.96             | 303.63                 | 323.41                   | .                      | .                       |

[0247]

| MPF<br>类型  | MPF<br>% | LPTEE<br>% | CA     | Diff<br>CA | 酸等级<br>(0-1<br>量级) | 熔融<br>mpt<br>MPF | 熔融<br>mpt<br>LPTEE | 第二<br>熔化<br>mpt<br>MPF | 第二<br>熔化<br>mpt<br>LPTEE | 归一化<br>DH<br>熔融<br>MPF | 归一化<br>DH<br>再熔化<br>MPF |
|------------|----------|------------|--------|------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| MFA        | 0.65     | 0.35       | 131.09 | 4.40       | 0.7                | 284.76           | 300.23             | 303.36                 | 321.93                   | 4.6                    | 3.0                     |
| MFA        | 0.65     | 0.35       | 129.69 | 3.00       | .                  | 284.76           | 300.23             | 303.36                 | 321.93                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.65     | 0.35       | 129.86 | 3.17       | .                  | 284.76           | 300.23             | 303.36                 | 321.93                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.7      | 0.30       | 131.07 | 4.96       | 0.6                | 285.2            | 301.59             | 303.37                 | 322.86                   | 4.6                    | 2.9                     |
| MFA        | 0.7      | 0.30       | 131.17 | 5.06       | .                  | 285.2            | 301.59             | 303.37                 | 322.86                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.7      | 0.30       | 130.18 | 4.07       | .                  | 285.2            | 301.59             | 303.37                 | 322.86                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.75     | 0.25       | 128.37 | 2.85       | 0.2                | 284.71           | 298.63             | 302.56                 | 320.72                   | 3.5                    | 2.7                     |
| MFA        | 0.75     | 0.25       | 129.31 | 3.79       | .                  | 284.71           | 298.63             | 302.56                 | 320.72                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.75     | 0.25       | 128.73 | 3.21       | .                  | 284.71           | 298.63             | 302.56                 | 320.72                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.8      | 0.20       | 128.11 | 3.17       | 0.1                | 284.46           | 296.79             | 301.81                 | 319.14                   | 2.6                    | 2.9                     |
| MFA        | 0.8      | 0.20       | 127.35 | 2.41       | .                  | 284.46           | 296.79             | 301.81                 | 319.14                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.8      | 0.20       | 128.05 | 3.11       | .                  | 284.46           | 296.79             | 301.81                 | 319.14                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.9      | 0.10       | 121.91 | -1.86      | 0.1                | .                | 288.35             | .                      | 313.77                   | 0.0                    | 0.0                     |
| MFA        | 0.9      | 0.10       | 123.99 | 0.22       | .                  | .                | 288.35             | .                      | 313.77                   | .                      | .                       |
| MFA        | 0.9      | 0.10       | 124.99 | 1.22       | .                  | .                | 288.35             | .                      | 313.77                   | .                      | .                       |
| MFA        | 1        | 0.00       | 122.94 | 0.34       | 0.1                | 279.88           | .                  | 304.13                 | .                        | 21.9                   | 13.8                    |
| MFA        | 1        | 0.00       | 122.50 | -0.10      | 0.1                | 281.71           | .                  | 305.09                 | .                        | 16.1                   | 13.8                    |
| MFA        | 1        | 0.00       | 122.36 | -0.24      | .                  | 279.88           | .                  | 304.13                 | .                        | .                      | .                       |
| PFA<br>(A) | 0        | 1.00       | 133.30 | -0.99      | 0.1                | .                | 310.39             | .                      | 327.85                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0        | 1.00       | 134.35 | 0.06       | .                  | .                | .                  | .                      | .                        | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0        | 1.00       | 135.23 | 0.94       | .                  | .                | .                  | .                      | .                        | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.1      | 0.90       | 134.75 | 1.23       | 0.1                | .                | 310.09             | .                      | 327.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.1      | 0.90       | 135.72 | 2.20       | 0.1                | .                | 310.09             | .                      | 327.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.1      | 0.90       | 136.08 | 2.56       | 0.1                | .                | 310.09             | .                      | 327.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.2      | 0.80       | 134.95 | 2.20       | 0.1                | .                | 309                | .                      | 327.88                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.2      | 0.80       | 135.12 | 2.37       | 0.1                | .                | 309                | .                      | 327.88                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.2      | 0.80       | 135.28 | 2.53       | 0.1                | .                | 309                | .                      | 327.88                   | 0.0                    | 0.0                     |

[0248]

| MPF<br>类型  | MPF<br>% | LPTFE<br>% | CA     | Diff<br>CA | 酸等级<br>(0-1<br>量级) | 熔融<br>mpt<br>MPF | 熔融<br>mpt<br>LPTFE | 第二<br>熔化<br>mpt<br>MPF | 第二<br>熔化<br>mpt<br>LPTFE | 归一化<br>DH<br>熔融<br>MPF | 归一化<br>DH<br>再熔化<br>MPF |
|------------|----------|------------|--------|------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| PFA<br>(A) | 0.4      | 0.60       | 137.00 | 5.79       | 0.7                |                  | 306.95             |                        | 326.42                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.4      | 0.60       | 138.20 | 6.99       | 0.7                |                  | 306.95             |                        | 326.42                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.4      | 0.60       | 138.71 | 7.50       | 0.7                |                  | 306.95             |                        | 326.42                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.45     | 0.55       | 136.84 | 6.01       | 1                  | 285              | 306.08             |                        | 325.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.45     | 0.55       | 137.54 | 6.71       | 1                  | 285              | 306.08             |                        | 325.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.45     | 0.55       | 137.92 | 7.09       | 1                  | 285              | 306.08             |                        | 325.87                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 0.5      | 0.50       | 135.94 | 5.50       | 1                  | 285.44           | 305.65             | 300.41                 | 324.91                   | 4.8                    | 4.9                     |
| PFA<br>(A) | 0.5      | 0.50       | 136.53 | 6.09       | 1                  | 285.44           | 305.65             | 300.41                 | 324.91                   | 4.8                    | 4.9                     |
| PFA<br>(A) | 0.5      | 0.50       | 137.18 | 6.74       | 1                  | 285.44           | 305.65             | 300.41                 | 324.91                   | 4.8                    | 4.9                     |
| PFA<br>(A) | 0.55     | 0.45       | 135.86 | 5.81       | 1                  | 285.1            | 304.39             | 302.67                 | 324.51                   | 5.1                    | 37.9                    |
| PFA<br>(A) | 0.55     | 0.45       | 137.23 | 7.18       | 1                  | 285.1            | 304.39             | 302.67                 | 324.51                   | 5.1                    | 37.9                    |
| PFA<br>(A) | 0.55     | 0.45       | 138.05 | 8.00       | 1                  | 285.1            | 304.39             | 302.67                 | 324.51                   | 5.1                    | 37.9                    |
| PFA<br>(A) | 0.6      | 0.40       | 136.06 | 6.39       | 1                  | 285              | 303.94             | 298.43                 | 323.23                   | 4.0                    | 5.6                     |
| PFA<br>(A) | 0.6      | 0.40       | 135.44 | 5.77       | 1                  | 285              | 303.94             | 298.43                 | 323.23                   | 4.0                    | 5.6                     |
| PFA<br>(A) | 0.6      | 0.40       | 135.35 | 5.68       | 1                  | 285              | 303.94             | 298.43                 | 323.23                   | 4.0                    | 5.6                     |
| PFA<br>(A) | 0.75     | 0.25       | 132.46 | 3.95       | 0.7                | 285.3            | 300.85             | 295.17                 | 320.56                   | 11.7                   | 4.3                     |
| PFA<br>(A) | 0.75     | 0.25       | 129.88 | 1.37       | 0.7                | 285.3            | 300.85             | 295.17                 | 320.56                   | 11.7                   | 4.3                     |
| PFA<br>(A) | 0.75     | 0.25       | 132.65 | 4.14       | 0.7                | 285.3            | 300.85             | 295.17                 | 320.56                   | 11.7                   | 4.3                     |
| PFA        | 0.9      | 0.10       | 128.07 | 0.71       | 0.1                | 296.12           |                    | 296.86                 | 316.14                   | 33.3                   | 45.0                    |

[0249]

| MPF<br>类型  | MPF<br>% | LPTEE<br>% | CA     | Diff<br>CA | 酸等级<br>(0-1<br>量级) | 熔融<br>mpt<br>MPF | 熔融<br>mpt<br>LPTEE | 第二<br>熔化<br>mpt<br>MPF | 第二<br>熔化<br>mpt<br>LPTEE | 归一化<br>DH<br>熔融<br>MPF | 归一化<br>DH<br>再熔化<br>MPF |
|------------|----------|------------|--------|------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| (A)        |          |            |        |            |                    |                  |                    |                        |                          |                        |                         |
| PFA<br>(A) | 0.9      | 0.10       | 127.86 | 0.50       | 0.1                | 296.12           | .                  | 296.86                 | 316.14                   | 33.3                   | 45.0                    |
| PFA<br>(A) | 0.9      | 0.10       | 127.60 | 0.24       | 0.1                | 296.12           | .                  | 296.86                 | 316.14                   | 33.3                   | 45.0                    |
| PFA<br>(A) | 1        | 0.00       | 126.50 | -0.09      | 0.1                | 291.94           | .                  | 311.87                 | .                        | 28.3                   | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 1        | 0.00       | 126.47 | -0.12      | 0.1                | 291.94           | .                  | 311.87                 | .                        | 28.3                   | 0.0                     |
| PFA<br>(A) | 1        | 0.00       | 126.79 | 0.20       | 0.1                | 291.94           | .                  | 311.87                 | .                        | 28.3                   | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0        | 1.00       | 135.23 | 0.94       | 0.1                | .                | 310.44             | .                      | 327.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0        | 1.00       | 134.35 | 0.06       | 0.1                | .                | 310.44             | .                      | 327.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0        | 1.00       | 133.30 | -0.99      | 0.1                | .                | 310.44             | .                      | 327.9                    | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.15     | 0.85       | 128.77 | -3.83      | 0.1                | .                | 308.79             | .                      | 327.12                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.15     | 0.85       | 126.77 | -5.83      | 0.1                | .                | 308.79             | .                      | 327.12                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.15     | 0.85       | 133.12 | 0.52       | 0.1                | .                | 308.79             | .                      | 327.12                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.2      | 0.80       | 131.67 | -0.37      | 0.1                | .                | 307.97             | .                      | 325.1                    | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.2      | 0.80       | 131.92 | -0.12      | 0.1                | .                | 307.97             | .                      | 325.1                    | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.2      | 0.80       | 131.95 | -0.09      | 0.1                | .                | 307.97             | .                      | 325.1                    | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.3      | 0.70       | 129.38 | -1.53      | 0.3                | .                | 306.33             | .                      | 326.42                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.3      | 0.70       | 132.77 | 1.86       | 0.1                | .                | 306.33             | .                      | 326.42                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.3      | 0.70       | 131.14 | 0.23       | 0.1                | .                | 306.33             | .                      | 326.42                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.4      | 0.60       | 134.42 | 4.63       | 0.7                | 284.33           | 304.38             | 302.08                 | 325.14                   | 0.0                    | 0.0                     |

[0250]

| MPF<br>类型  | MPF<br>% | LPTFE<br>% | CA     | Diff<br>CA | 酸等级<br>(0-1<br>量级) | 熔融<br>mpt<br>MPF | 熔融<br>mpt<br>LPTFE | 第二<br>熔化<br>mpt<br>MPF | 第二<br>熔化<br>mpt<br>LPTFE | 归一化<br>DH<br>熔融<br>MPF | 归一化<br>DH<br>再熔化<br>MPF |
|------------|----------|------------|--------|------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| PFA<br>(B) | 0.4      | 0.60       | 133.52 | 3.73       | 0.7                | 284.33           | 304.38             | 302.08                 | 325.14                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.4      | 0.60       | 133.69 | 3.90       | 0.7                | 284.33           | 304.38             | 302.08                 | 325.14                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.45     | 0.55       | 135.39 | 6.17       | 0.1                | 304.02           | 304.02             | 324.48                 | 324.48                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.45     | 0.55       | 135.26 | 6.04       | 0.1                | 304.02           | 304.02             | 324.48                 | 324.48                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.45     | 0.55       | 135.39 | 6.17       | 0.1                | 304.02           | 304.02             | 324.48                 | 324.48                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.5      | 0.50       | 135.78 | 7.12       | 0.9                | 281.64           | 302.69             | 323.34                 | 323.34                   | 2.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.5      | 0.50       | 134.98 | 6.32       | 0.9                | 281.64           | 302.69             | 323.34                 | 323.34                   | 2.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.5      | 0.50       | 135.27 | 6.61       | 0.9                | 281.64           | 302.69             | 323.34                 | 323.34                   | 2.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.55     | 0.45       | 133.84 | 5.74       | 0.9                | 281.16           | 301.88             | 316.5                  | 316.5                    | 2.2                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.55     | 0.45       | 135.15 | 7.05       | 0.9                | 281.16           | 301.88             | 316.5                  | 316.5                    | 2.2                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.55     | 0.45       | 133.91 | 5.81       | 0.9                | 281.16           | 301.88             | 316.5                  | 316.5                    | 2.2                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.6      | 0.40       | 130.12 | 2.59       | 0.5                | 281.75           | 300.23             | 321.15                 | 321.15                   | 1.3                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.6      | 0.40       | 131.32 | 3.79       | 0.5                | 281.75           | 300.23             | 321.15                 | 321.15                   | 1.3                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.6      | 0.40       | 131.65 | 4.12       | 0.5                | 281.75           | 300.23             | 321.15                 | 321.15                   | 1.3                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.7      | 0.30       | 131.27 | 4.86       | 0.8                | 252.07           | 297.29             | 319.71                 | 319.71                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.7      | 0.30       | 131.32 | 4.91       | 0.8                | 252.07           | 297.29             | 319.71                 | 319.71                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.7      | 0.30       | 130.62 | 4.21       | 0.8                | 252.07           | 297.29             | 319.71                 | 319.71                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.75     | 0.25       | 127.70 | 1.86       | 0.5                | 254.53           | 296.54             | 318.33                 | 318.33                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.75     | 0.25       | 129.14 | 3.30       | 0.1                | 254.53           | 296.54             | 318.33                 | 318.33                   | 0.0                    | 0.0                     |

[0251]

| MPF<br>类型  | MPF<br>% | LPTFE<br>% | CA     | Diff<br>CA | 酸等级<br>(0-1<br>量级) | 熔融<br>mpt<br>MPF | 熔融<br>mpt<br>LPTFE | 第二<br>熔化<br>mpt<br>MPF | 第二<br>熔化<br>mpt<br>LPTFE | 归一化<br>DH<br>熔融<br>MPF | 归一化<br>DH<br>再熔化<br>MPF |
|------------|----------|------------|--------|------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| (B)        |          |            |        |            |                    |                  |                    |                        |                          |                        |                         |
| PFA<br>(B) | 0.75     | 0.25       | 128.03 | 2.19       | 0.1                | 254.53           | 296.54             | ..                     | 318.33                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.8      | 0.20       | 127.99 | 2.71       | 0.4                | 249.05           | 291.86             | ..                     | 315.78                   | 0.6                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.8      | 0.20       | 126.40 | 1.12       | 0.4                | 249.05           | 291.86             | ..                     | 315.78                   | 0.6                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.8      | 0.20       | 127.51 | 2.23       | 0.4                | 249.05           | 291.86             | ..                     | 315.78                   | 0.6                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.9      | 0.10       | 126.29 | 2.14       | 0.5                | 251.12           | 292.45             | 294.28                 | 314.19                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.9      | 0.10       | 126.41 | 2.26       | 0.5                | 251.12           | 292.45             | 294.28                 | 314.19                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 0.9      | 0.10       | 126.27 | 2.12       | 0.5                | 251.12           | 292.45             | 294.28                 | 314.19                   | 0.0                    | 0.0                     |
| PFA<br>(B) | 1        | 0.00       | 122.83 | -0.20      | 0.1                | 308.79           | 308.79             | 309.18                 | 309.18                   | 58.2                   | 14.6                    |
| PFA<br>(B) | 1        | 0.00       | 122.93 | -0.10      | 0.1                | 308.79           | 308.79             | 309.18                 | 309.18                   | 58.2                   | 14.6                    |
| PFA<br>(B) | 1        | 0.00       | 123.32 | 0.29       | 0.1                | 308.79           | 308.79             | 309.18                 | 309.18                   | 58.2                   | 14.6                    |

#### [0252] 实施例 8 :PFA/LPTFE 共混物

[0253] 实施例 8 是前述实施例的用于对 PFA/LPTFE 共混物进行进一步测量的扩展。在这个实施例中,分别检查了基于 TE-7224 (PFA (B)) 和 PFA6900Z (PFA (A)) 的两个体系。

[0254] 图 41 示出作为 [MPF] 的函数的这些聚合物共混物的归一化熔融热,在两种情况下,都可见以重量分数 MPF = 约 0.53 为中心的峰。类似地,图 42 和 43 显示相同浓度下接触角数据中的峰。图 43 显示两组分之间观察到的接触角和由线性插值预计的接触角之间的差异;在最佳浓度 [MPF] = 0.53 处存在大于 6 度的差异,在 [MPF] = 0.3-0.7 之间存在明显差异。该行为在图 44 中得到精确反映,其示出暴露于 HCl 6 小时后的耐酸性。在这些情况下,两个纯组分都严重地失败。然而,在 [MPF] = 约 0.53 的区域中的组合物保持不变。

[0255] 图 45 和 46 示出基于 PFA 的样品的熔点,并且给出一些与上述最佳组合物有关的局部最大值的指示。最后,图 47 示出随时间的耐酸性性能和 [MPF] 的等值线图;较暗区域表示优异的性能,从该图很清楚地看出仅可在 [MPF] = 约 0.3-0.75 之间获得长时间的耐酸性。

#### [0256] 实施例 9 :FEP/LPTFE 共混物

[0257] 实施例 9 是前述实施例的在 FEP/LPTFE 共混物上进行的进一步测量的延伸,在这种情况下,基于 ND-110 检查不同的体系。

[0258] 图 48 示出作为 [MPF] 的函数的这种聚合物共混物的归一化熔融热,在该情况下,可见以重量分数 MPF = 0.5 为中心的峰。类似地,图 49 和 50 显示相同浓度下接触角数据

中的峰,但是在 [MPF] = 约 0.7 处观察到了额外的峰。图 50 显示两组分间观察到的接触角和由线性插值预计的接触角之间的差异;在这些最佳浓度 [MPF] = 约 0.5-0.7 时存在大于 3 度的差异,在 [MPF] = 0.4-0.8 之间存在明显差异。该行为在图 51 中得到精确反映,其示出暴露于 HC16 小时后的耐酸性。在这些情况下,两个纯组分都严重失败。但是,在 [MPF] = 大约 0.35-0.6 的区域中组合物保持不变,并且有迹象表明在 [MPF] = 0.7 时耐酸性稍有增强。

[0259] 图 52 和 53 示出基于 FEP 的样品的熔点,并且给出一些与上述最佳组合物有关的局部最大值的指示。

[0260] 最后,图 54 示出随时间的耐酸性性能和 [MPF] 的等值线图;较暗区域表示优异的性能,从该图很清楚地看出仅可在 [MPF] = 约 0.3-0.6 之间获得长时间的耐酸性,而在该范围之外的样品迅速失效。

#### [0261] 实施例 10 :MFA/LPTFE 共混物

[0262] 实施例 10 是前述实施例的对 MFA/LPTFE 共混物进行的进一步测量的延伸。

[0263] 图 55 示出作为 [MPF] 的函数的该聚合物共混物的归一化熔融热,在该情况下,可见以重量份数 MPF = 约 0.65 为中心的峰。类似地,图 56 和 57 显示相同浓度下接触角数据中的峰。图 57 显示两组分间观察到的接触角和由线性插值预计的接触角之间的差异;在最佳浓度 [MPF] = 约 0.45-0.7 时存在大于 5 度的差异,在 [MPF] = 0.45-0.8 之间存在明显差异。该行为在图 58 中得到反映,其示出暴露于 HC16 小时后的耐酸性。在这些情况下,两个纯组分都严重地失败。但是,在 [MPF] = 约 0.6-0.7 的区域中组合物未受太大影响。

[0264] 图 59 和 60 示出基于 MFA 的样品的熔点,并且给出一些与上述最佳组合物有关的局部最大值的指示。

[0265] 最后,图 61 示出随时间的耐酸性性能和 [MPF] 的等值线图;较暗区域表示优异的性能,从该图很清楚地看出仅可在 [MPF] = 约 0.55-0.75 之间获得长时间的耐酸性,而在该范围之外的样品迅速失效。

#### [0266] 实施例 11 :使用 DuPont TE-7224/TE-3887N 的 PFA/LPTFE 共混物

[0267] 以与实施例 10 中类似的方式制备 PFA TE-7224 与 DuPont 生产的 Zonyl TE-3887N LPTFE 的共混物,其中用 TE-3887N 代替 SFN-D。对 PFA 组分的熔融热数据的测量(图 62)显示出与实施例 3(图 41)非常相似的行为,其说明这种取代的影响可忽略不计。本发明人测量 SFN-D 的第一熔点为 327.9°C 和 TE-3887N 的第一熔点为 329.9°C,说明 TE-3887N 的熔点比 SFN-D 高,而这种熔点的改变对于最佳共混性能的影响可忽略不计。图 63 和 64 分别示出这些 TE-7224/TE-3887 共混物的接触角和接触角差异,并且在此处大约 MPF = 0.5 处再次观察到数据中的峰,与实施例 10 的熔融热数据和类似曲线即图 43 和 43 一致,从而进一步证实使用不同 LPTFE 的影响可忽略不计。

[0268] 虽然已作为优选设计描述了本发明,但是本发明可在本公开的精神和范围内进一步修改。因此本申请也涵盖利用本发明的基本原理进行的任何变化方案用途或修改方案。另外,本申请也涵盖利用本发明所属领域中已知或常规实践所想到的偏离本公开内容的范围,其也落在所附权利要求的范围内。

[0269] 本发明还涉及:

[0270] 1. 一种共混含氟聚合物分散体,其特征在于:

[0271] 聚四氟乙烯 (PTFE), 其具有 332°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ ), 为颗粒的液体分散体形式, 所述颗粒具有 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径; 和

[0272] 可熔融加工的含氟聚合物 (MPF), 其为颗粒的液体分散体形式, 所述颗粒具有 1.0 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。

[0273] 2. 项 1 所述的共混含氟聚合物组合物, 其特征在于所述聚四氟乙烯 (PTFE) 分散体具有选自 0.9 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.75 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.5 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.4 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下、0.3 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下和 0.2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的平均粒径。

[0274] 3. 项 1 或 2 所述的共混含氟聚合物组合物, 其特征在于所述聚四氟乙烯 (PTFE) 具有选自 330°C 以下、329°C 以下、328°C 以下、327°C 以下、326°C 以下和 325°C 以下的第一熔化温度 ( $T_m$ )。

[0275] 4. 项 1-3 中任一项所述的共混含氟聚合物组合物, 其特征在于所述聚四氟乙烯 (PTFE) 分散体通过乳液聚合获得并且未经受附聚、热降解或辐射。

[0276] 5. 前述项中任一项所述的共混含氟聚合物组合物, 其特征在于所述聚四氟乙烯 (PTFE) 分散体包含基于所述聚四氟乙烯 (PTFE) 分散体的重量计小于 1.0 重量%的表面活性剂。

[0277] 6. 项 1-5 中任一项所述的共混含氟聚合物组合物, 其中所述可熔融加工的含氟聚合物 (MPF) 为全氟丙基乙烯基醚 (PFA), 所述组合物具有基于所述 PTFE 和 PFA 的总固体计的以下组成之一:

[0278] 37 重量%至 80 重量%的 PFA 含量和 20 重量%至 63 重量%的 PTFE 含量;

[0279] 37 重量%至 65 重量%的 PFA 含量和 35 重量%至 63 重量%的 PTFE 含量;

[0280] 43 重量%至 63 重量%的 PFA 含量和 37 重量%至 57 重量%的 PTFE 含量;

[0281] 50 重量%至 60 重量%的 PFA 含量和 40 重量%至 50 重量%的 PTFE 含量。

[0282] 7. 项 1-5 中任一项所述的共混含氟聚合物组合物, 其中所述可熔融加工的含氟聚合物 (MPF) 为全氟甲基乙烯基醚 (MFA), 所述组合物具有基于所述 PTFE 和 MFA 的总固体的以下组成之一:

[0283] 35 重量%至 90 重量%的 MFA 含量和 10 重量%至 65 重量%的 PTFE 含量;

[0284] 45 重量%至 76 重量%的 MFA 含量和 24 重量%至 65 重量%的 PTFE 含量;

[0285] 56 重量%至 76 重量%的 MFA 含量和 24 重量%至 44 重量%的 PTFE 含量; 和

[0286] 63 重量%至 70 重量%的 MFA 含量和 30 重量%至 37 重量%的 PTFE 含量。

[0287] 8. 项 1-5 中任一项所述的共混含氟聚合物组合物, 其中所述可熔融加工的含氟聚合物 (MPF) 为氟化乙烯丙烯 (FEP), 所述组合物具有基于所述 PTFE 和 FEP 的总固体的以下组成之一:

[0288] 25 重量%至 90 重量%的 FEP 含量和 10 重量%至 75 重量%的 PTFE 含量;

[0289] 35 重量%至 90 重量%的 FEP 含量和 10 重量%至 65 重量%的 PTFE 含量;

[0290] 35 重量%至 55 重量%的 FEP 含量和 45 重量%至 65 重量%的 PTFE 含量、或 60 重量%至 90 重量%的 FEP 含量和 10 重量%至 40 重量%的 PTFE 含量; 和

[0291] 40 重量%至 50 重量%的 FEP 含量和 50 重量%至 60 重量%的 PTFE 含量、或

[0292] 75 重量%至 85 重量%的 FEP 含量和 15 重量%至 25 重量%的 PTFE 含量。

[0293] 9. 一种形成共混含氟聚合物分散体的方法, 其包括混合前述项中任一项所述的组

分的步骤。

[0294] 10. 一种含氟聚合物粉末,其由前述项中任一项所述的共混含氟聚合物组合物获得。

[0295] 11. 一种形成含氟聚合物粉末的方法,其包括干燥前述项中任一项所述的共混含氟聚合物组合物的步骤。

[0296] 12. 一种涂覆基材的方法,其特征在于:

[0297] 将前述项中任一项所述的共混含氟聚合物组合物施加到所述基材;和

[0298] 热固化所述共混含氟聚合物组合物。

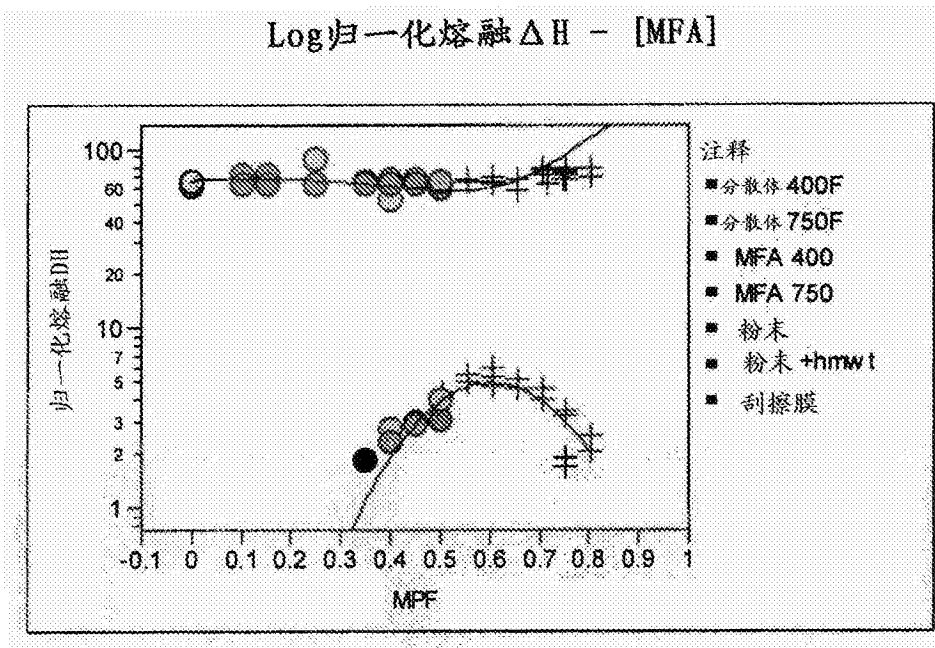


图 1

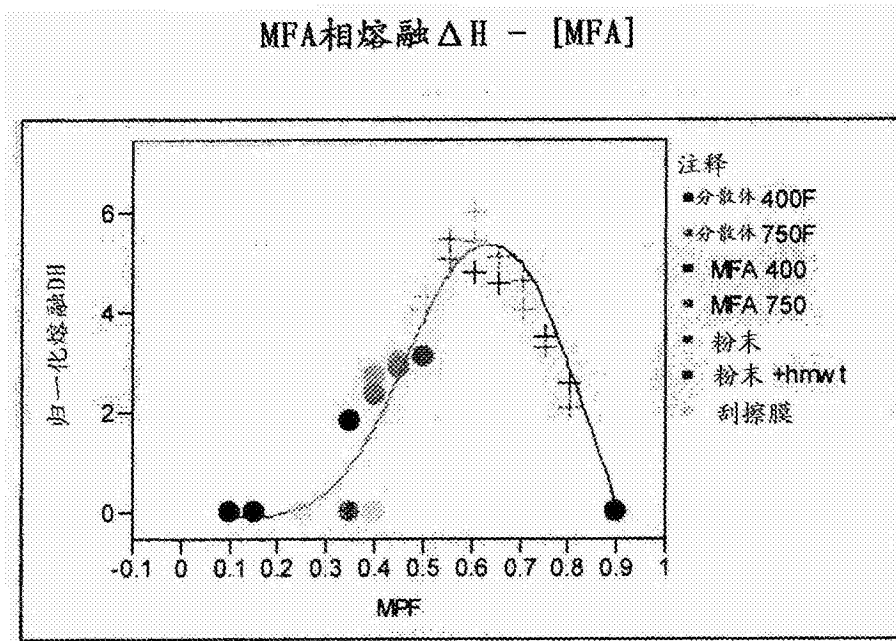


图 2

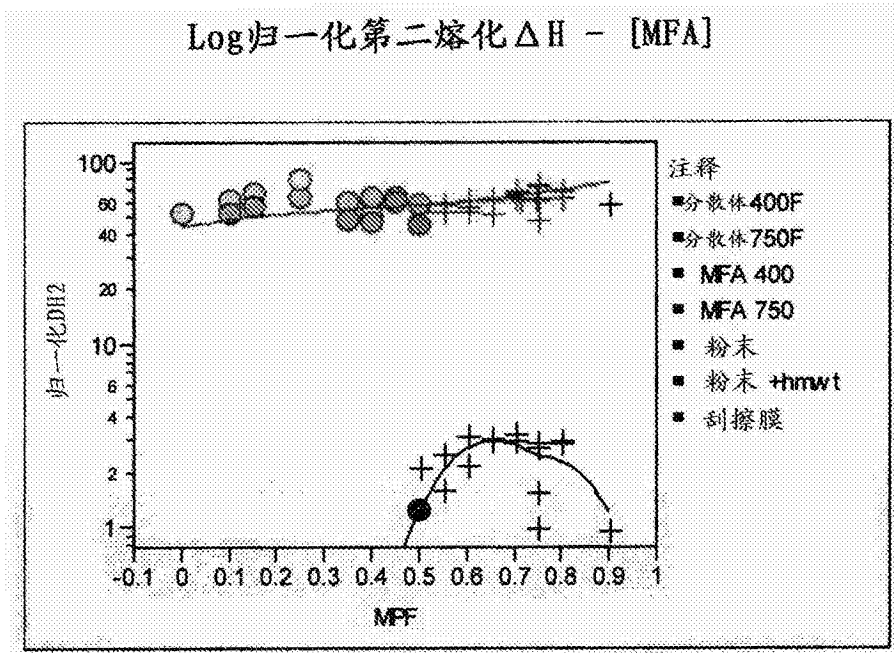


图 3

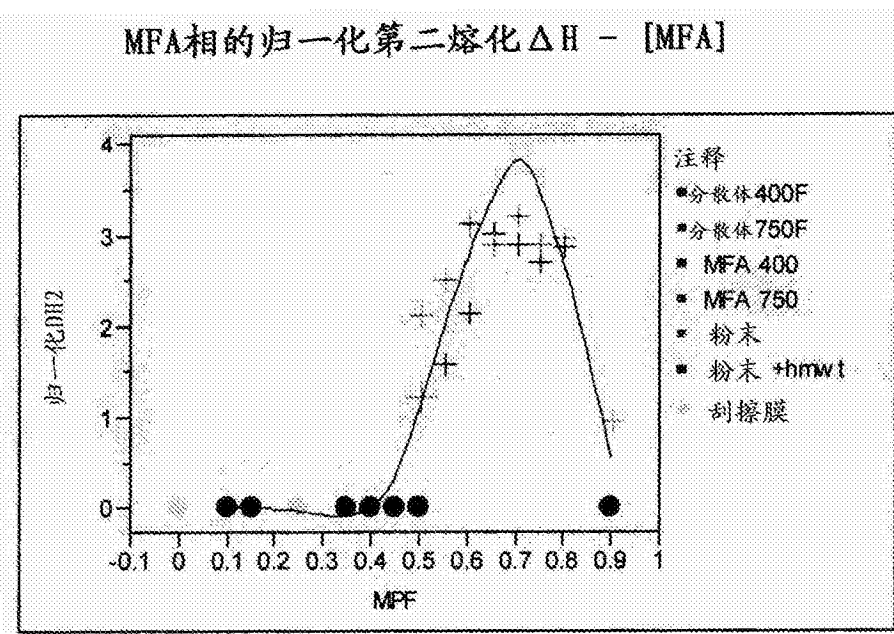


图 4

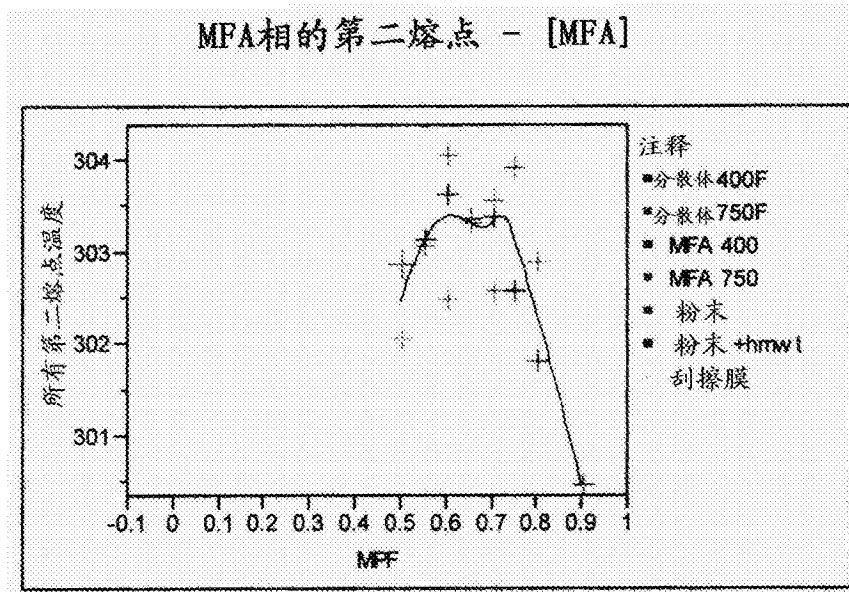


图 5

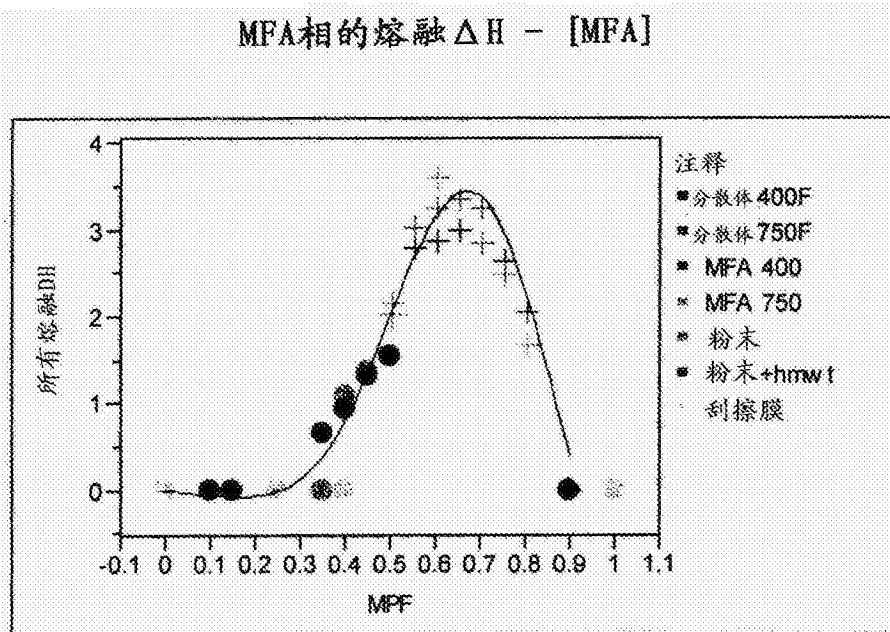


图 6

MFA相的第二熔化 $\Delta H$  - [MFA]

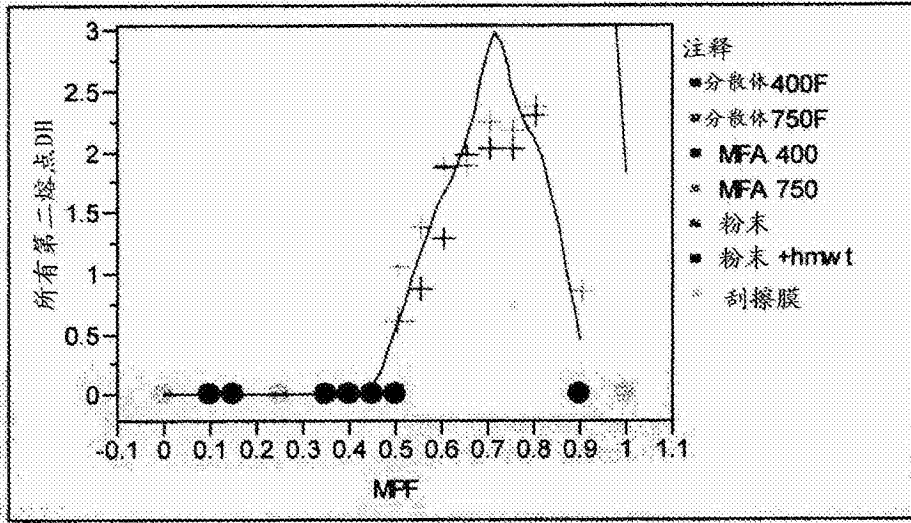


图 7

LPTFE相的熔融温度 - [MFA]

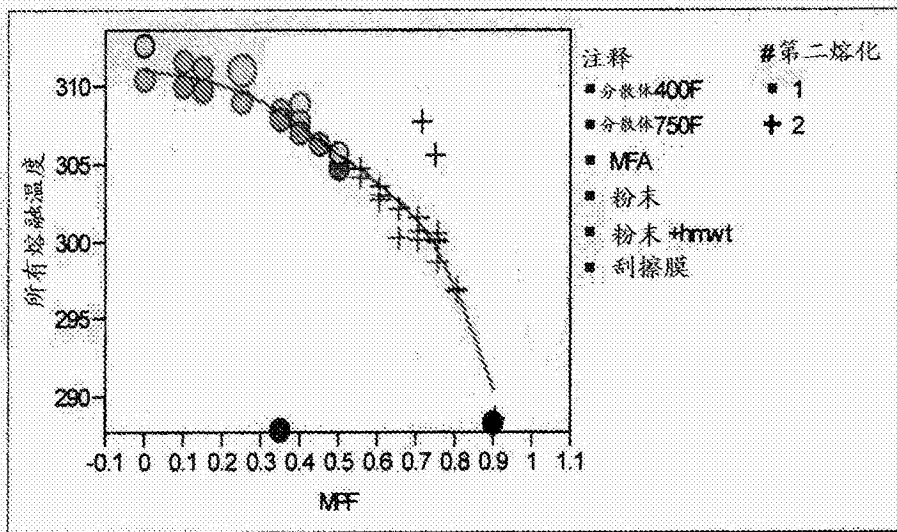


图 8

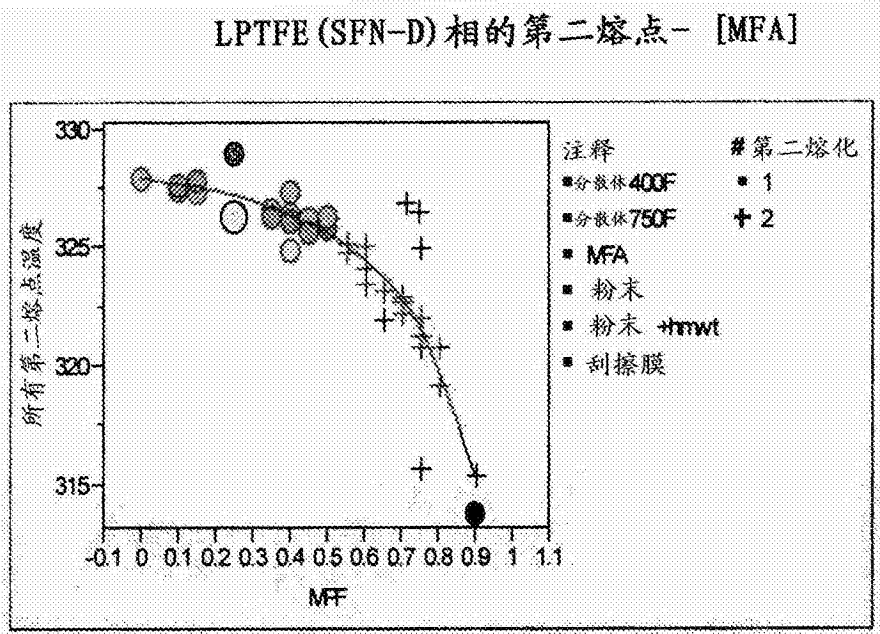


图 9

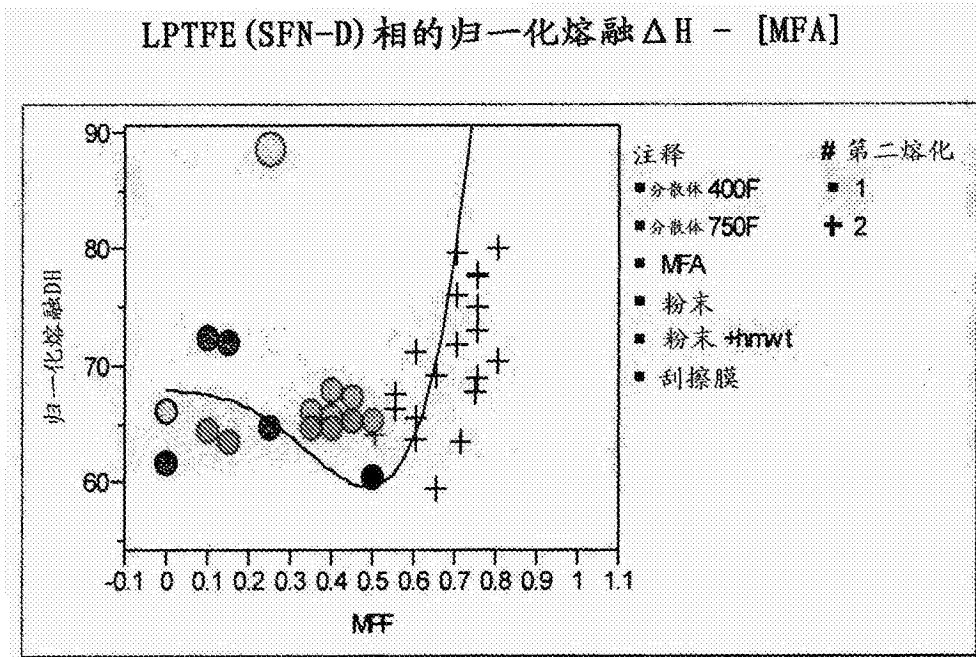


图 10

LPTFE (SFN-D) 相的归一化第二熔融  $\Delta H$  - [MFA]

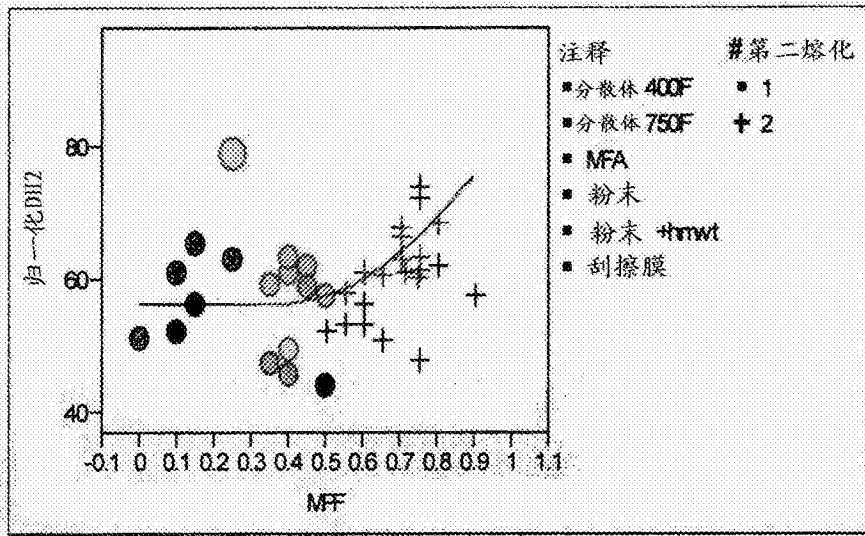


图 11

LPTFE (SFN-D) 相的熔融熔点 - [FEP]

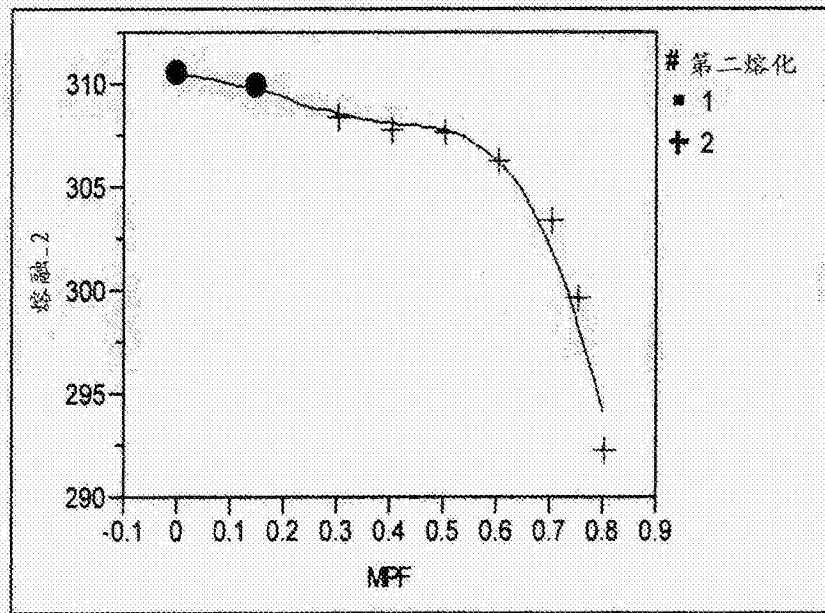


图 12

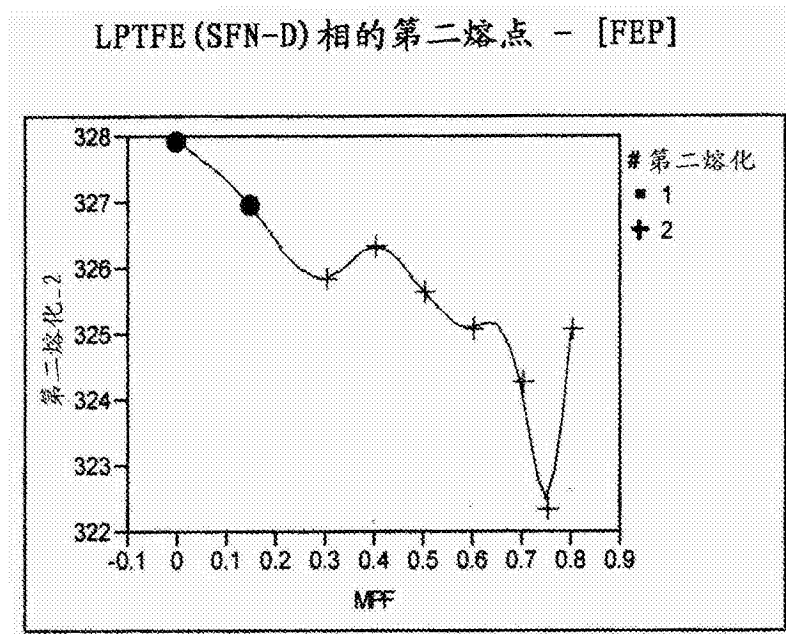


图 13

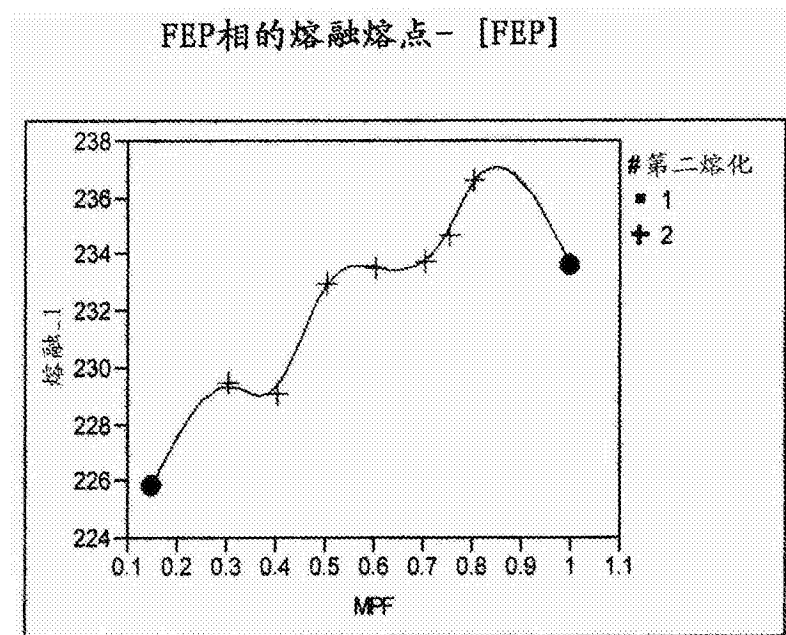


图 14

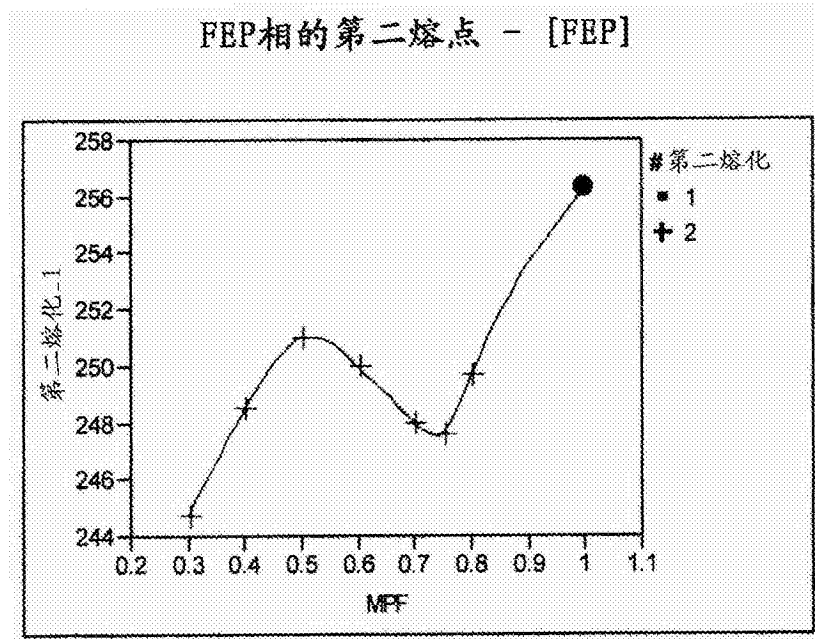


图 15

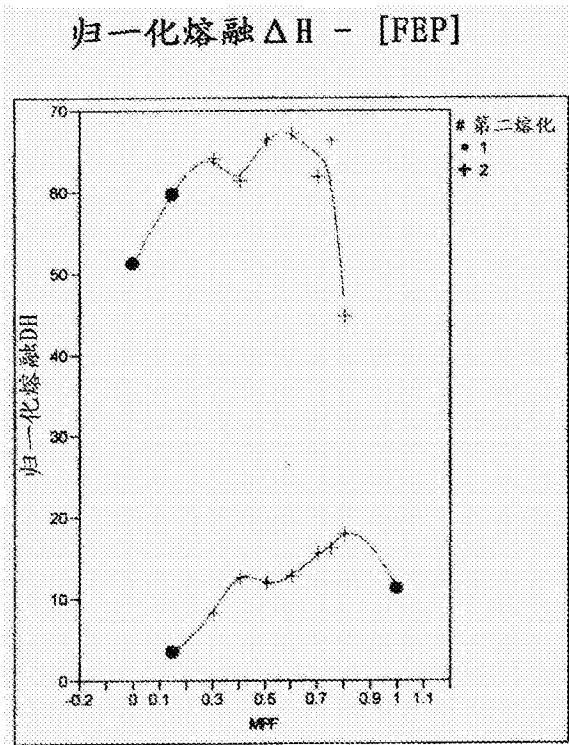


图 16

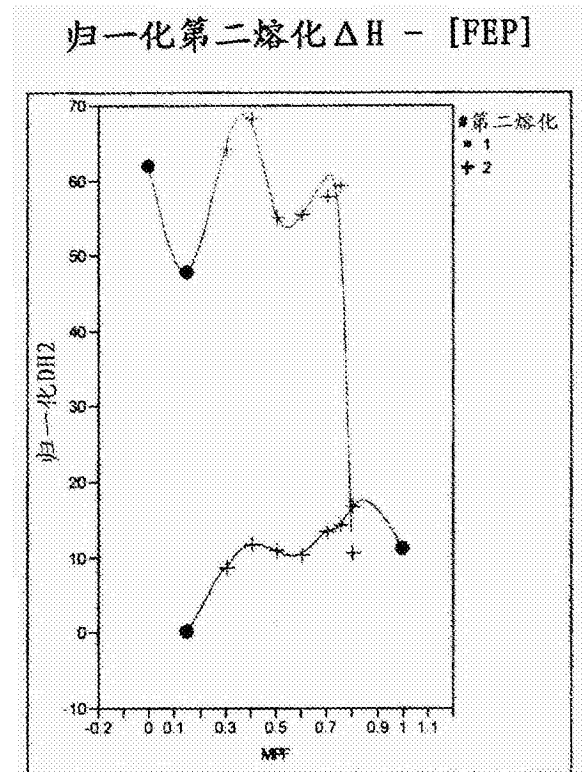


图 17

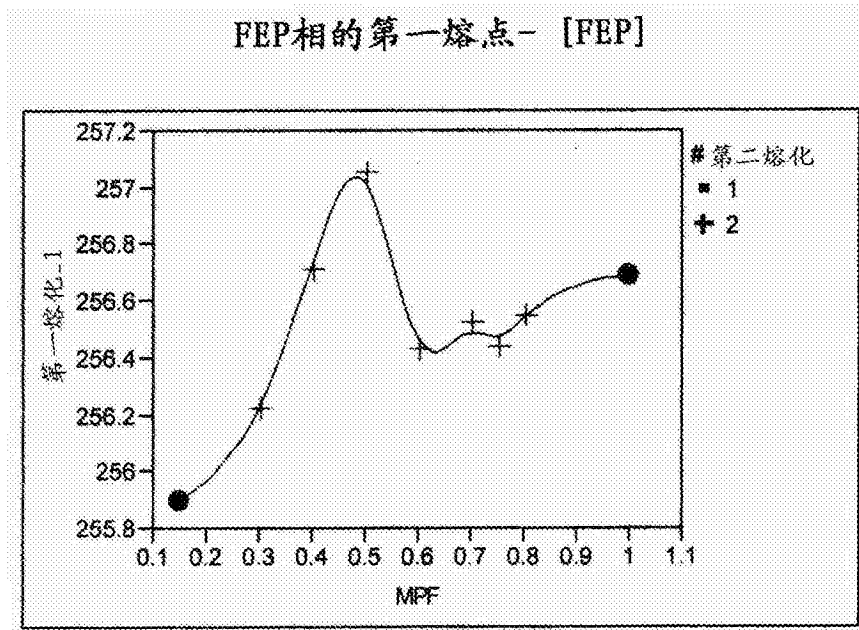


图 18

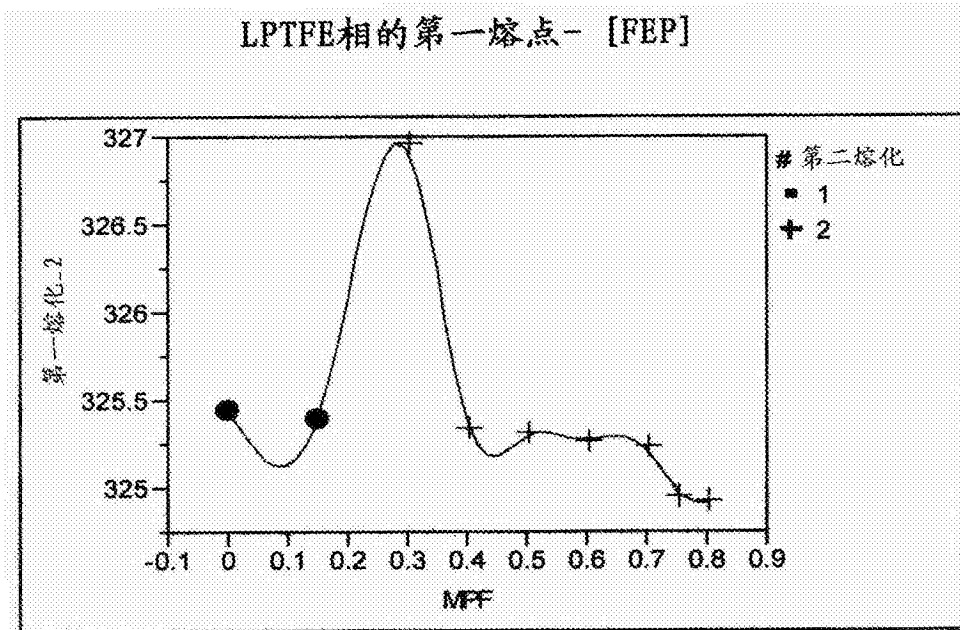


图 19

### 熔融温度-[PFA]

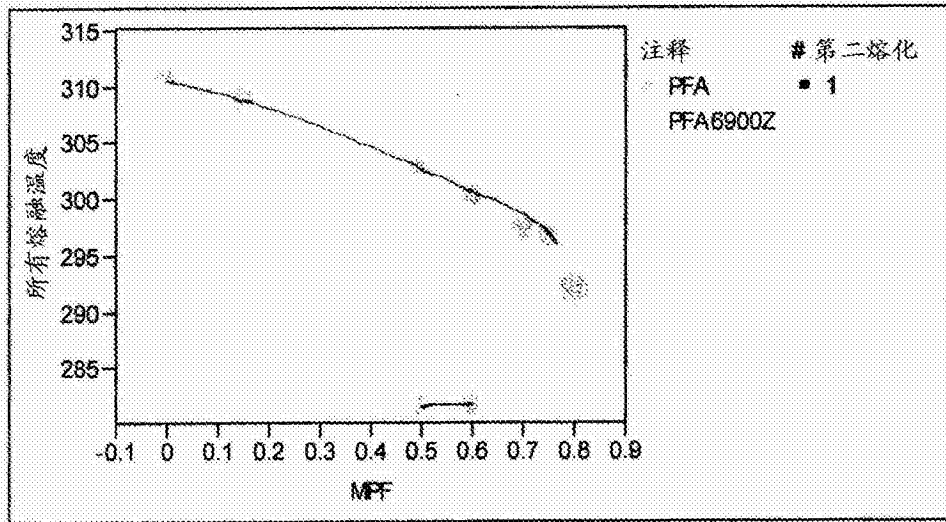


图 20

### 第二熔点-[PFA]

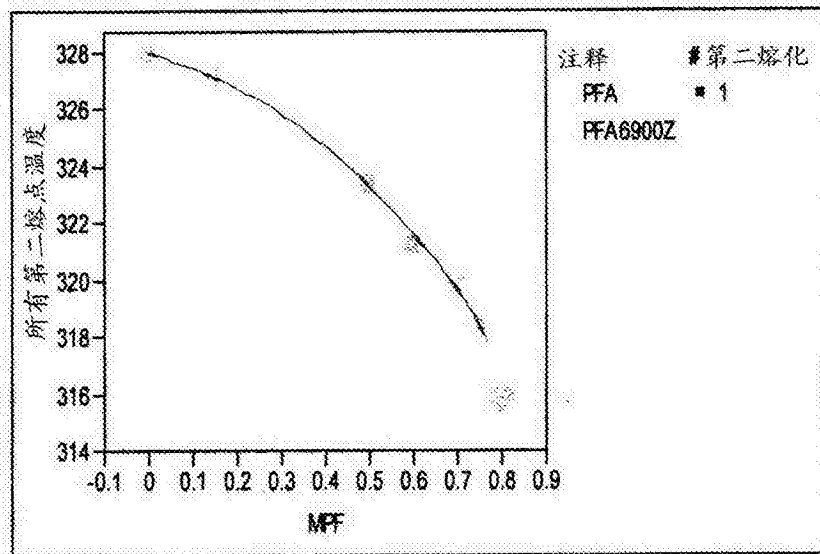


图 21

PFA相的归一化熔融 $\Delta H$ -[PFA]

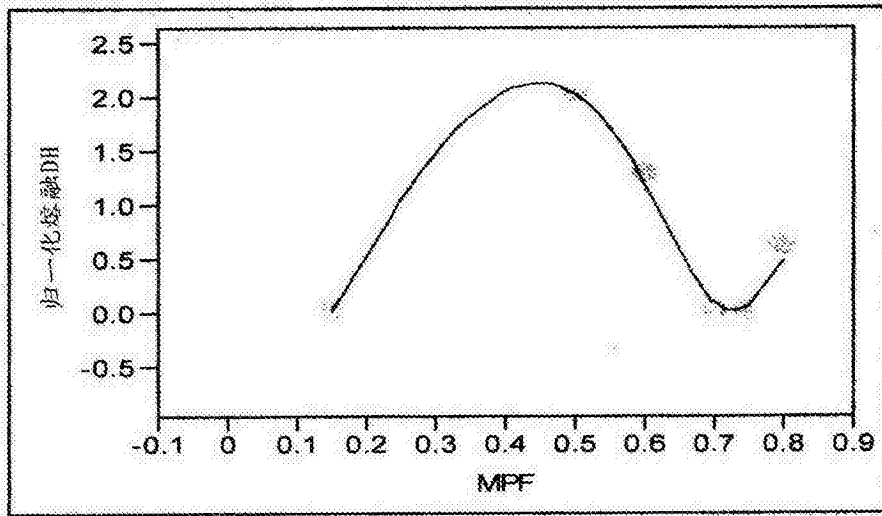


图 22

LPTFE (SFN-D) 相的熔融 $\Delta H$ -[PFA]

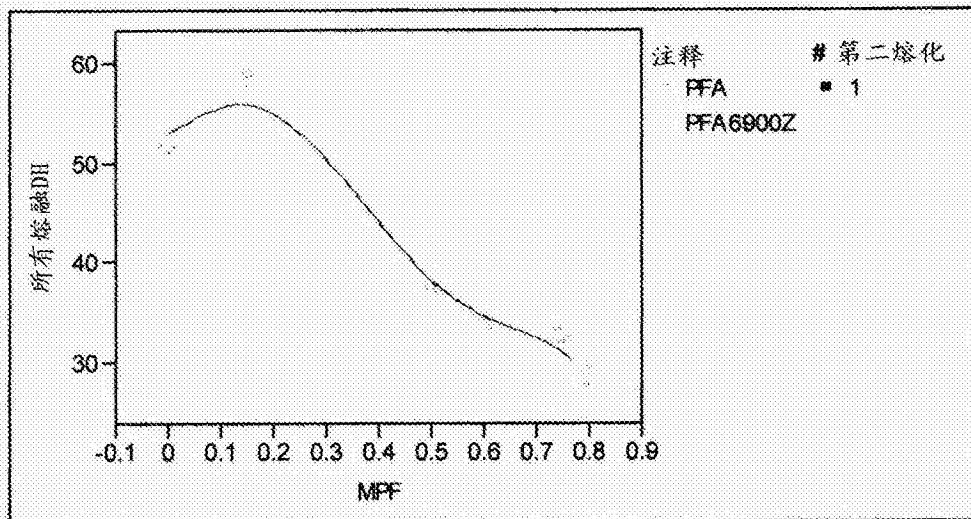


图 23

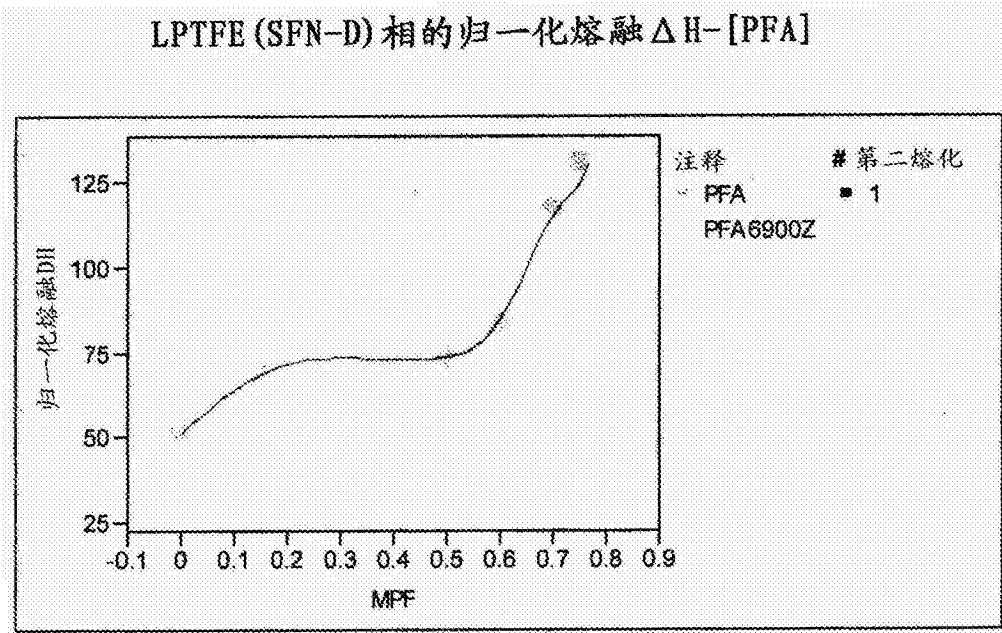


图 24

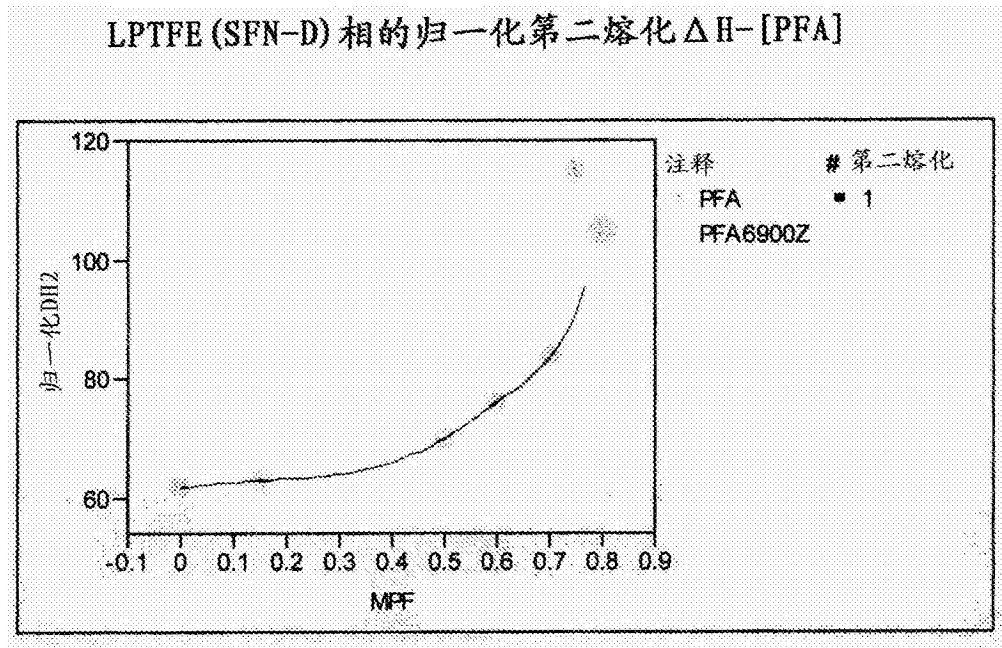


图 25

PFA/LPTFE共混膜的酸蚀测试结果

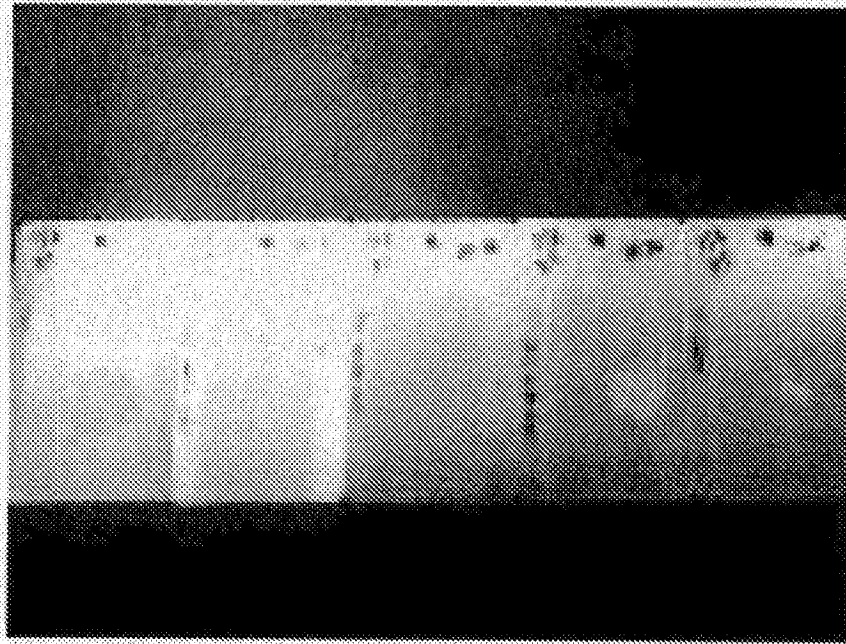


图 26A

PFA/LPTFE共混膜上的水的接触角

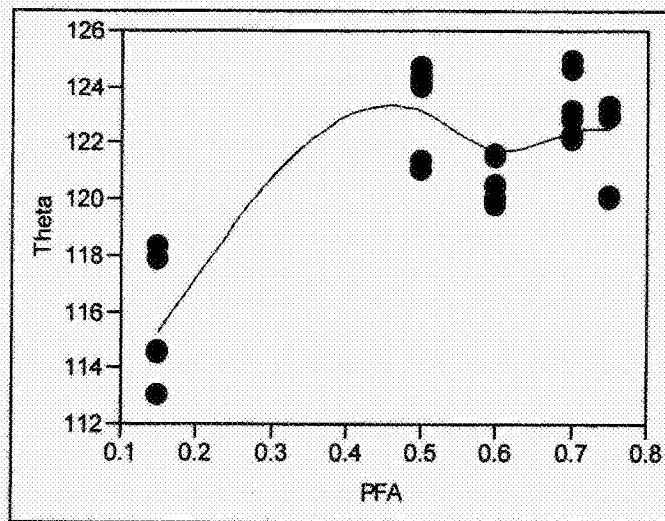


图 26B

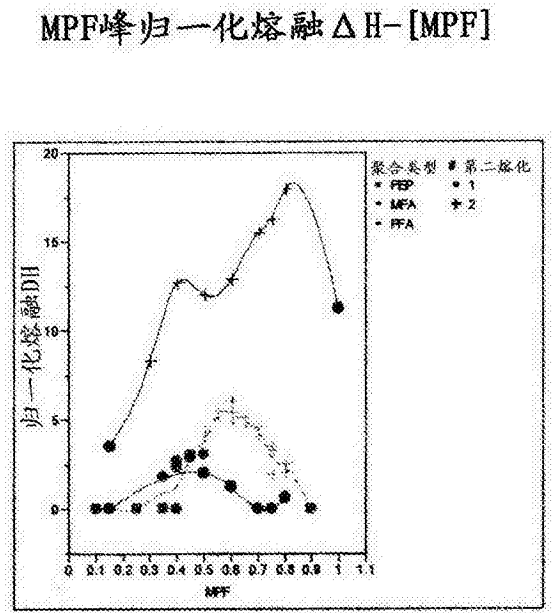
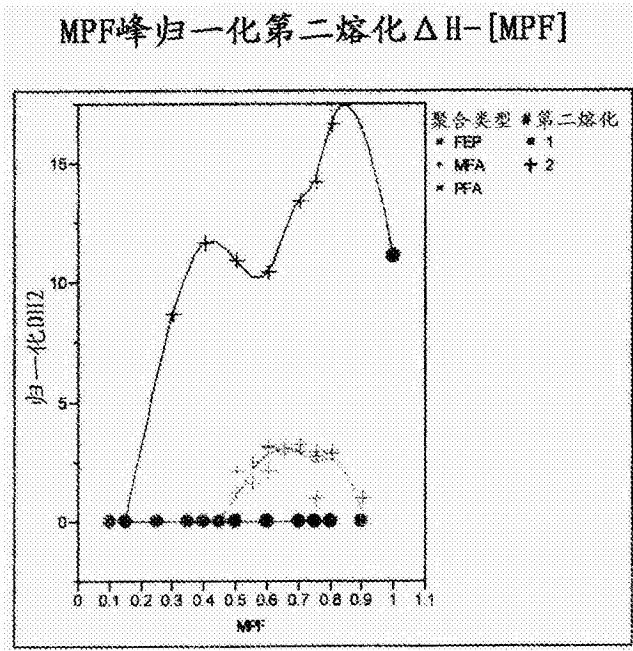


图 27

图 28

LPTFE (SFN-D) 峰归一化第二熔化 $\Delta H$ -[MPF]

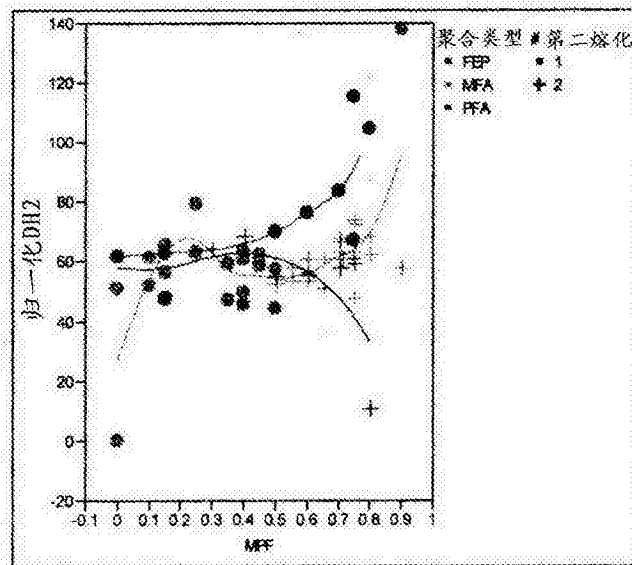


图 29

LPTFE (SFN-D) 峰归一化熔融  $\Delta H$ -[MPF]

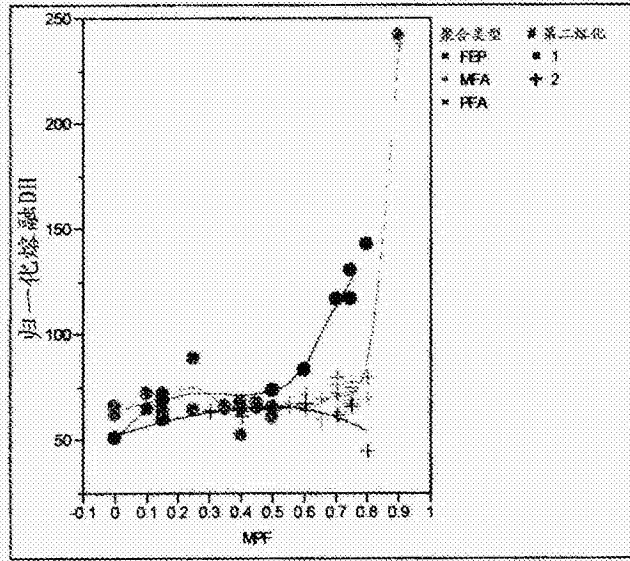


图 30

LPTFE (SFN-D) 第二熔点-[MPF]

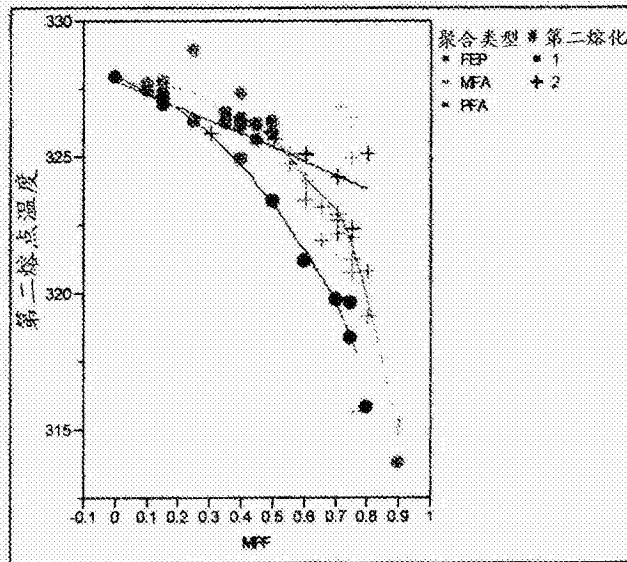


图 31

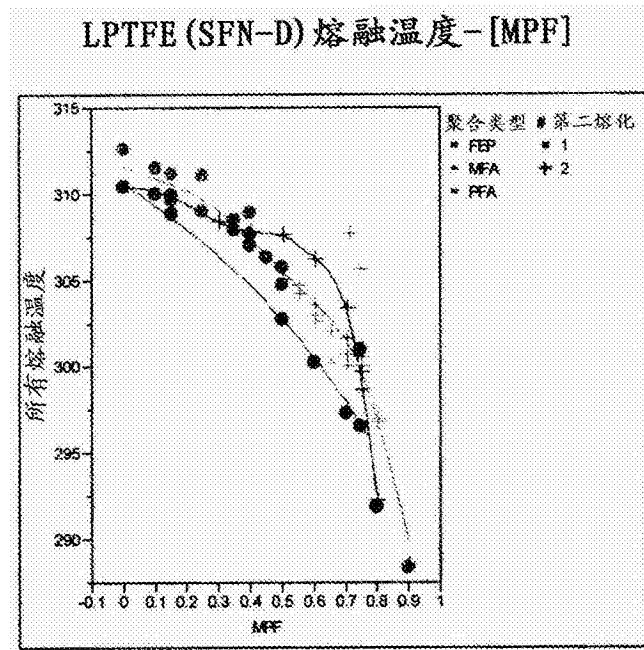


图 32

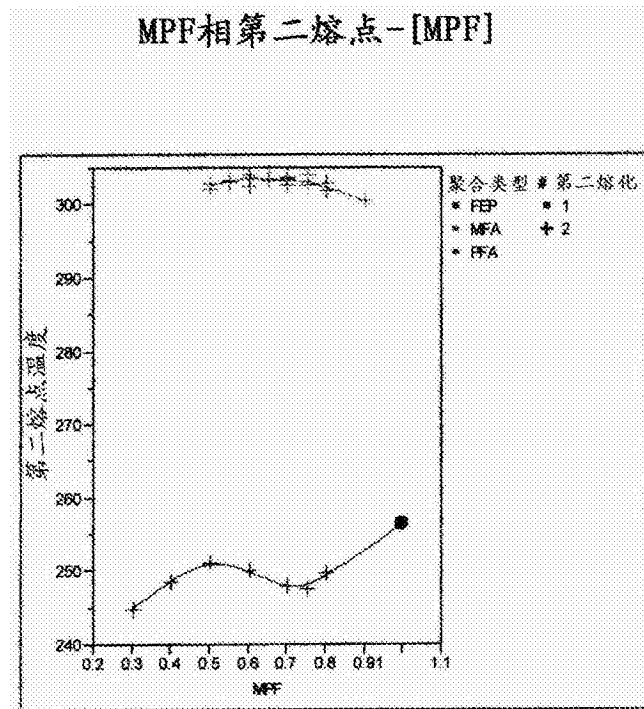


图 33

MPF相的熔融熔点-[MPF]

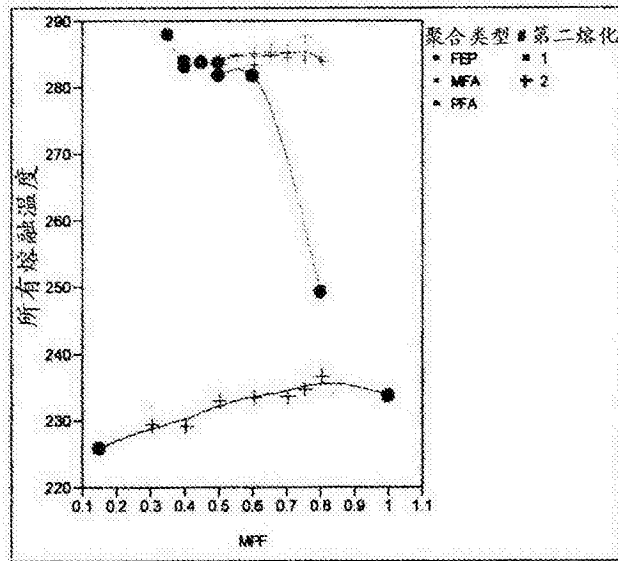


图 34

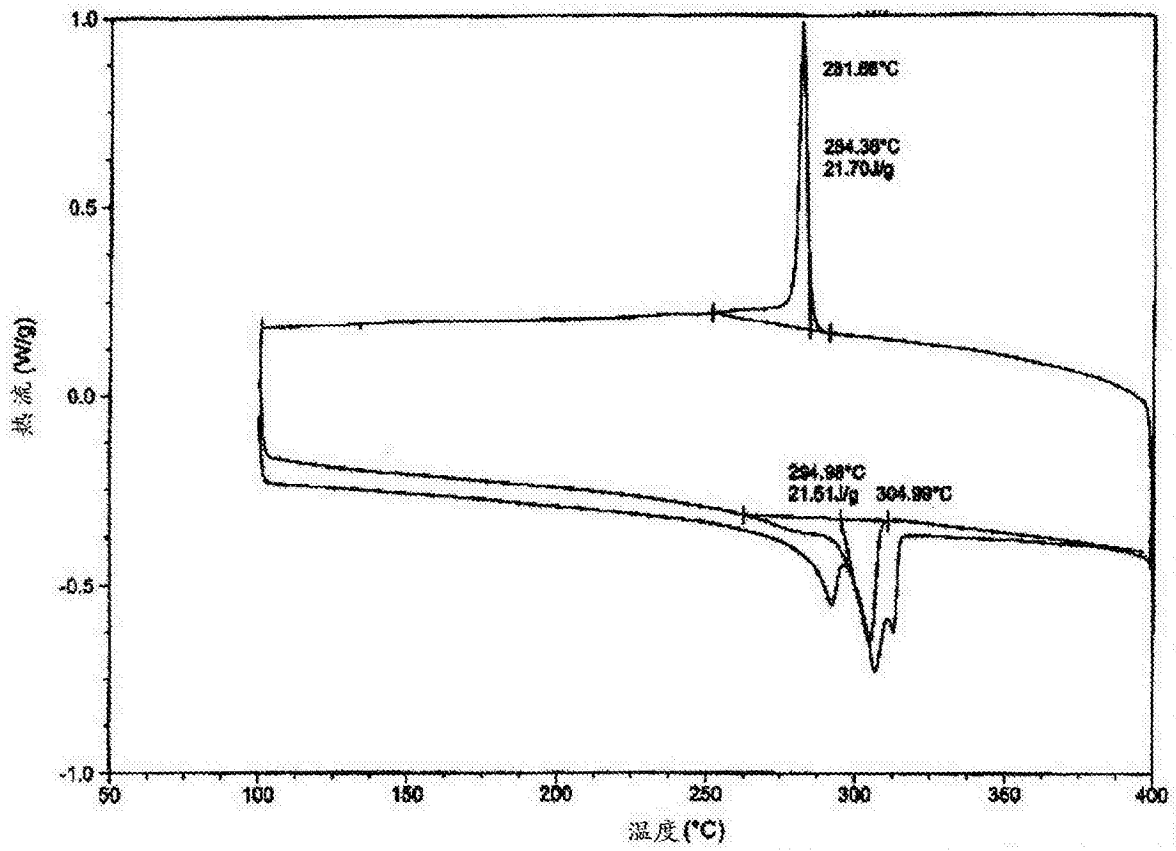


图 35

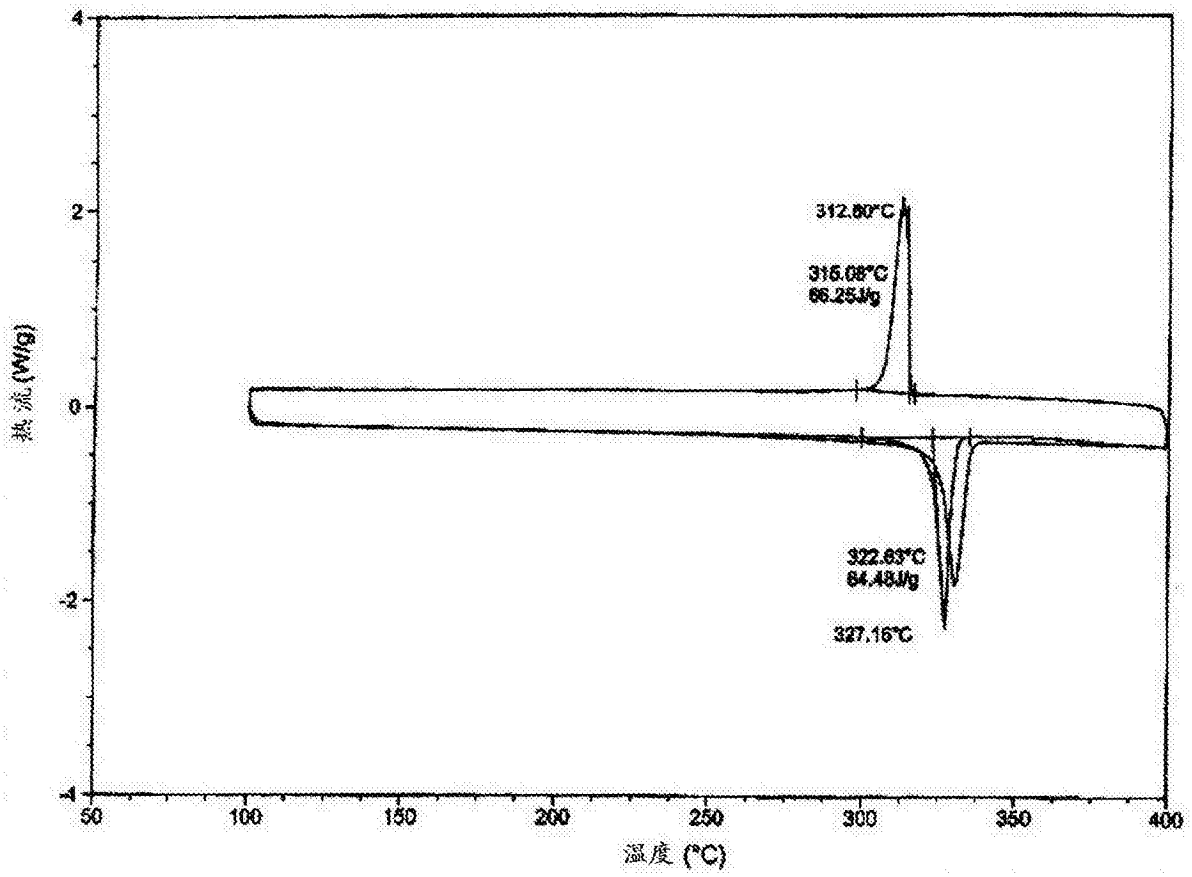


图 36

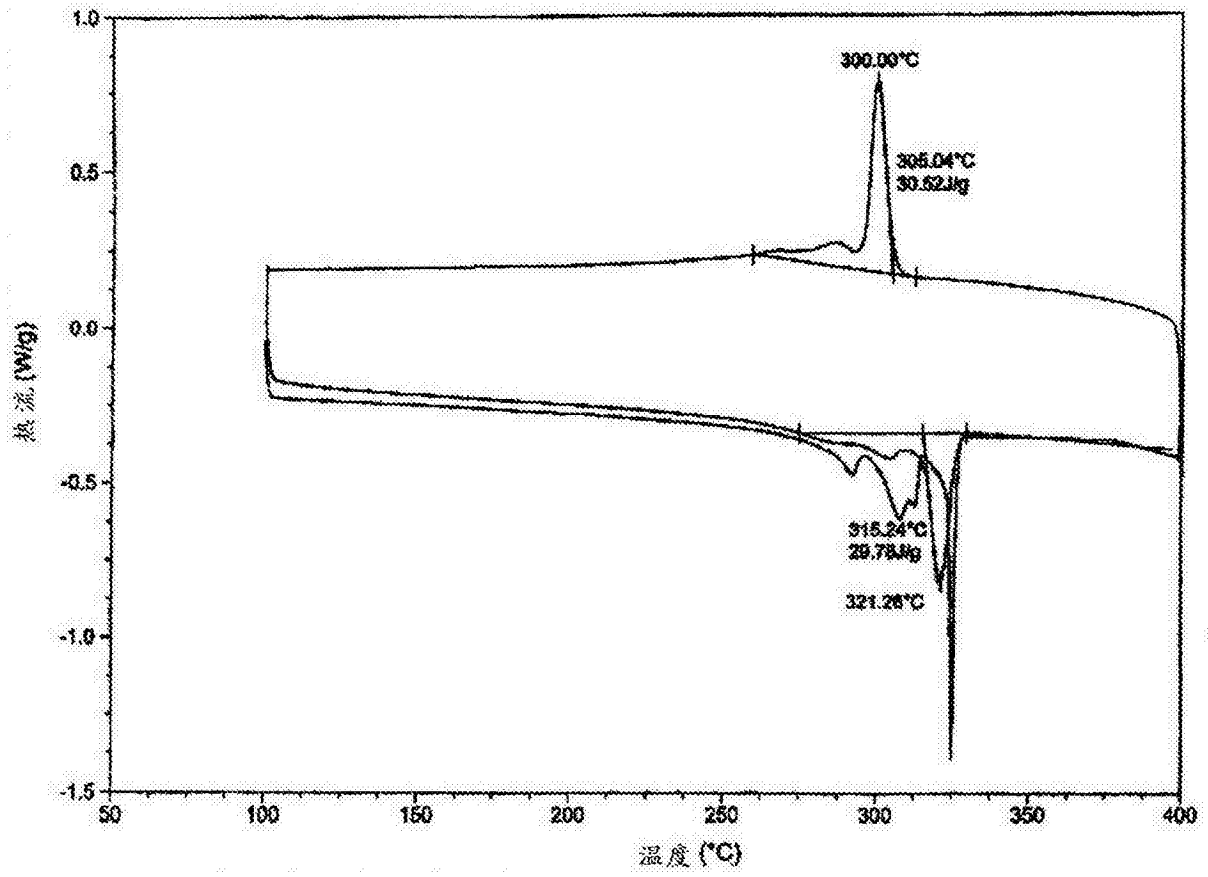


图 37

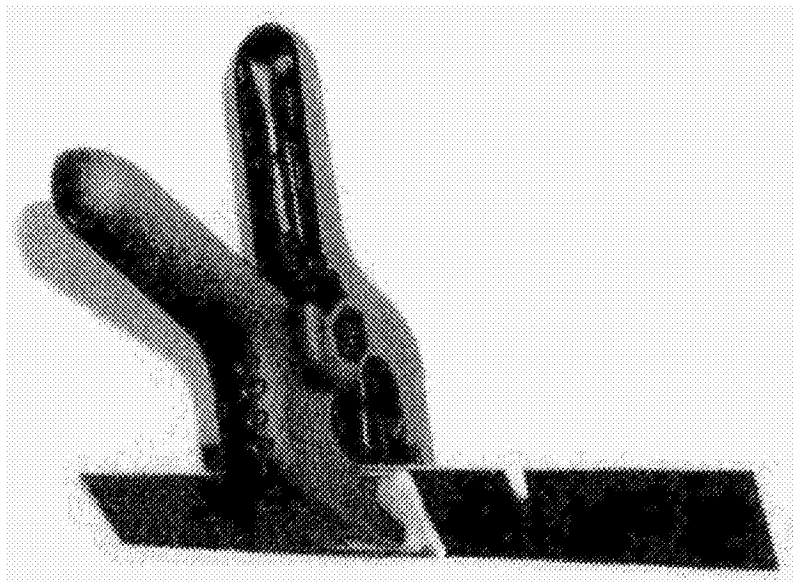


图 38

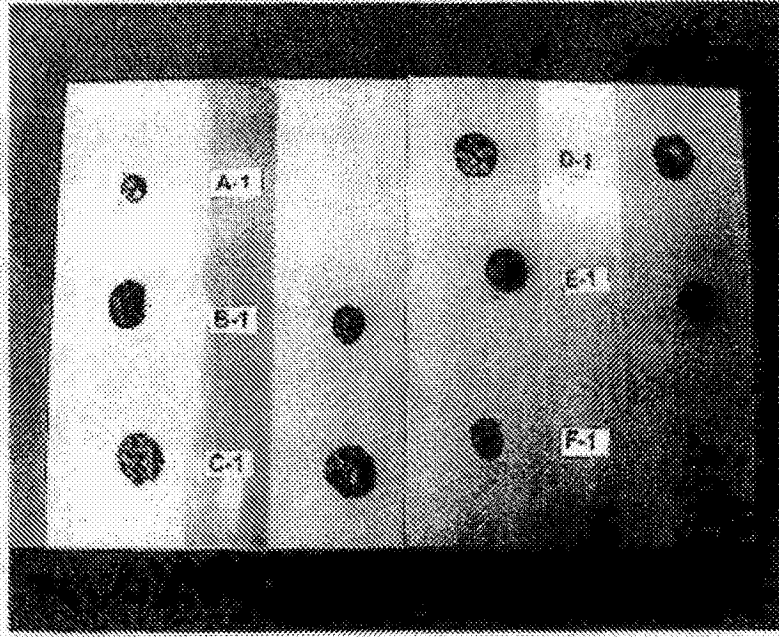


图 39

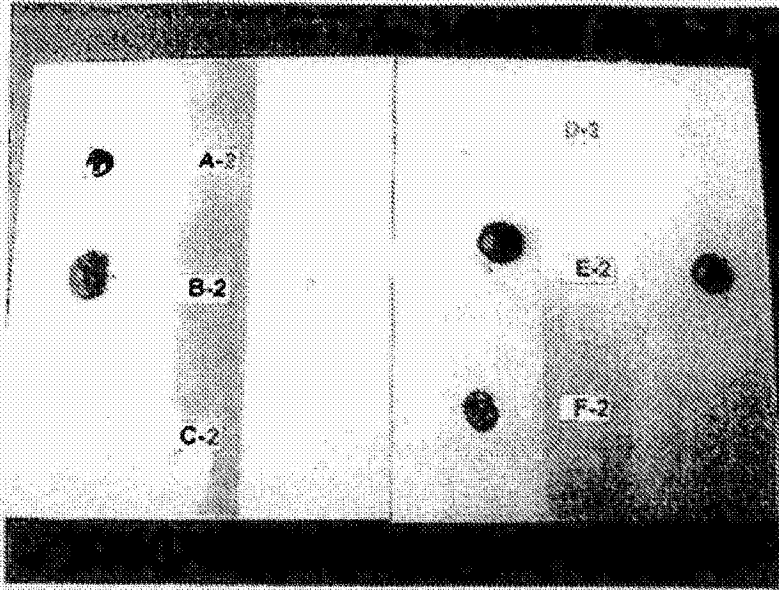


图 40

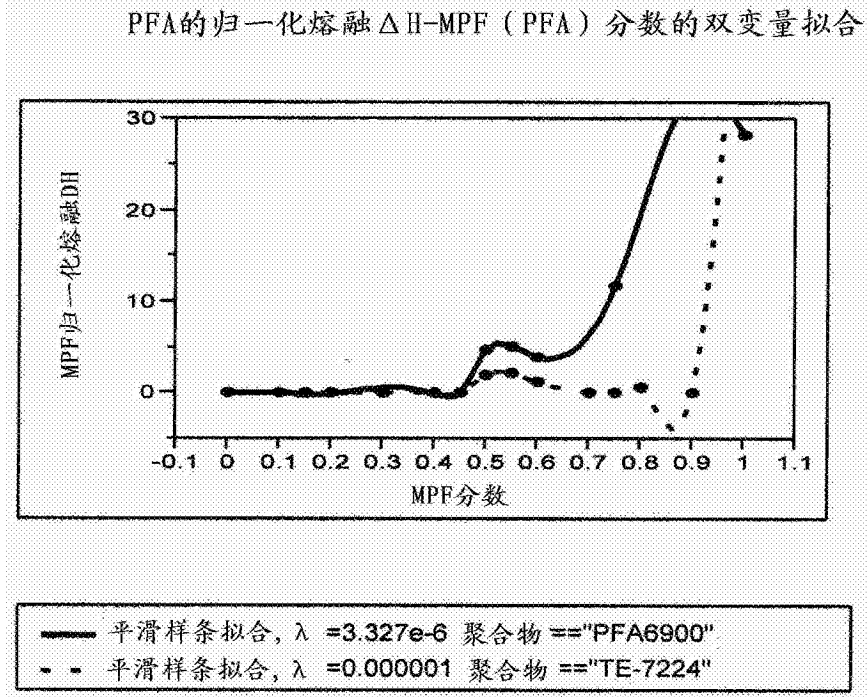


图 41

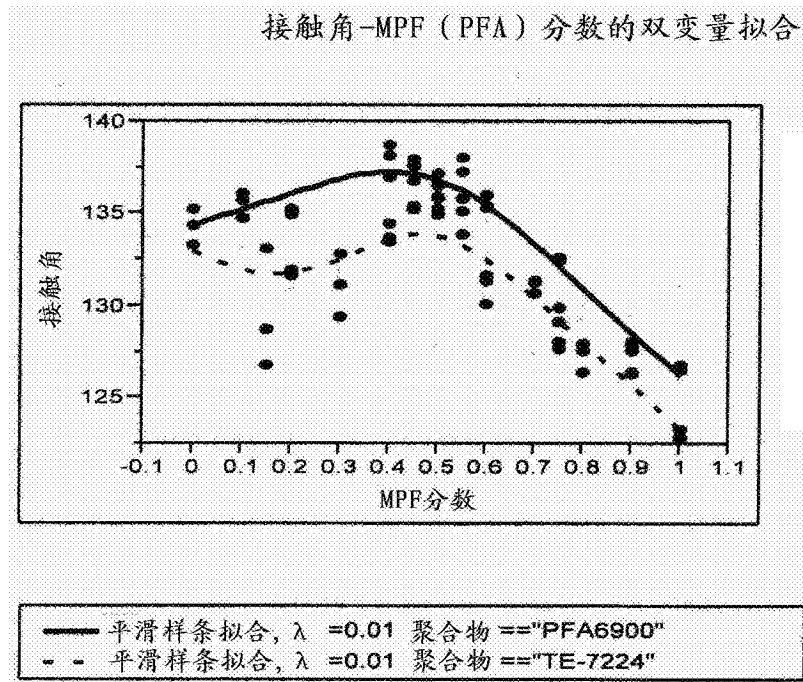


图 42

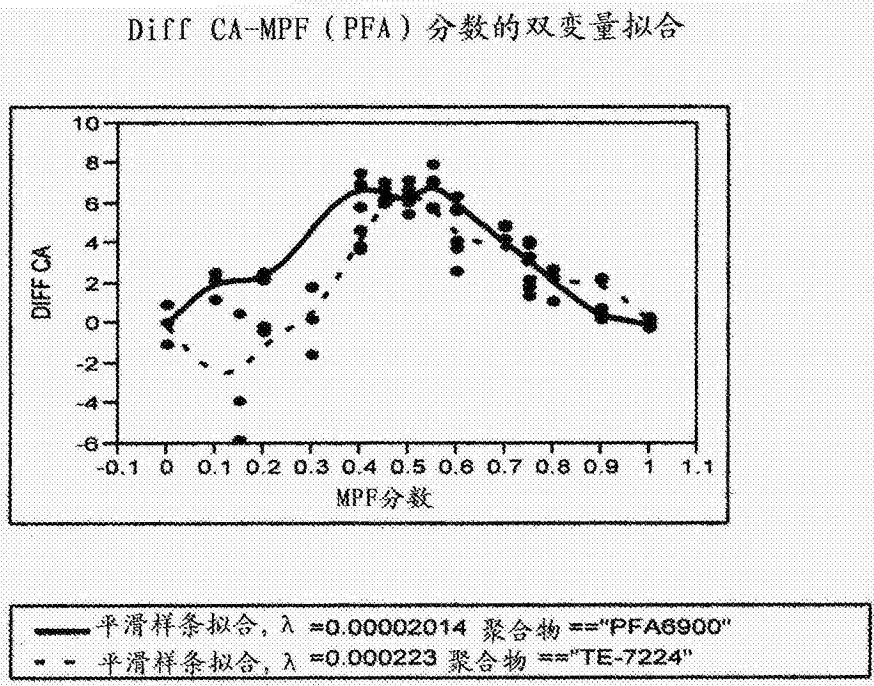


图 43

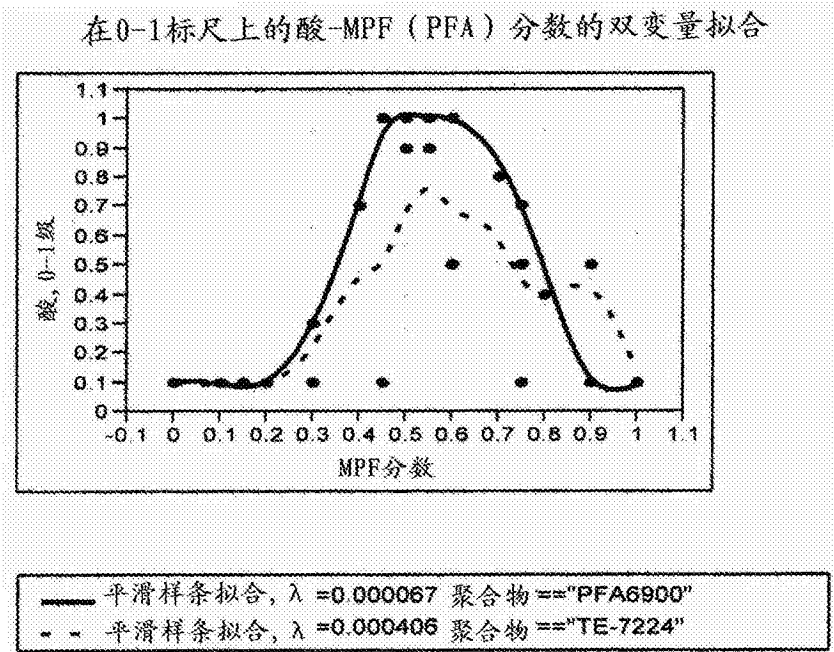


图 44

MPF (PFA) 熔融熔点-MPF (PFA) 分数的双变量拟合

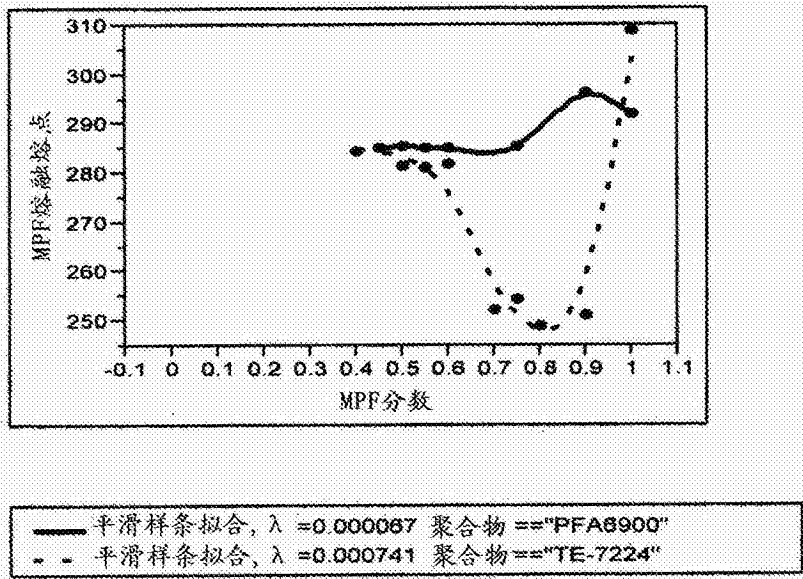


图 45

MPF (PFA) 第二熔点-MPF (PFA) 分数的双变量拟合

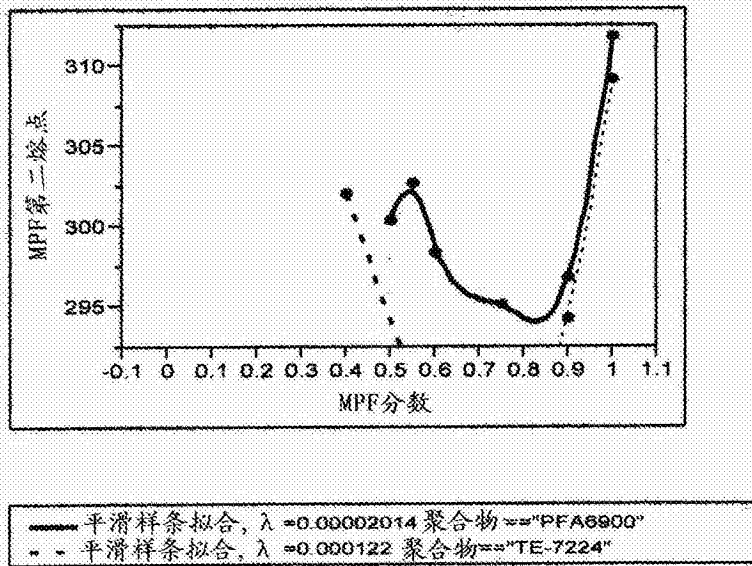


图 46

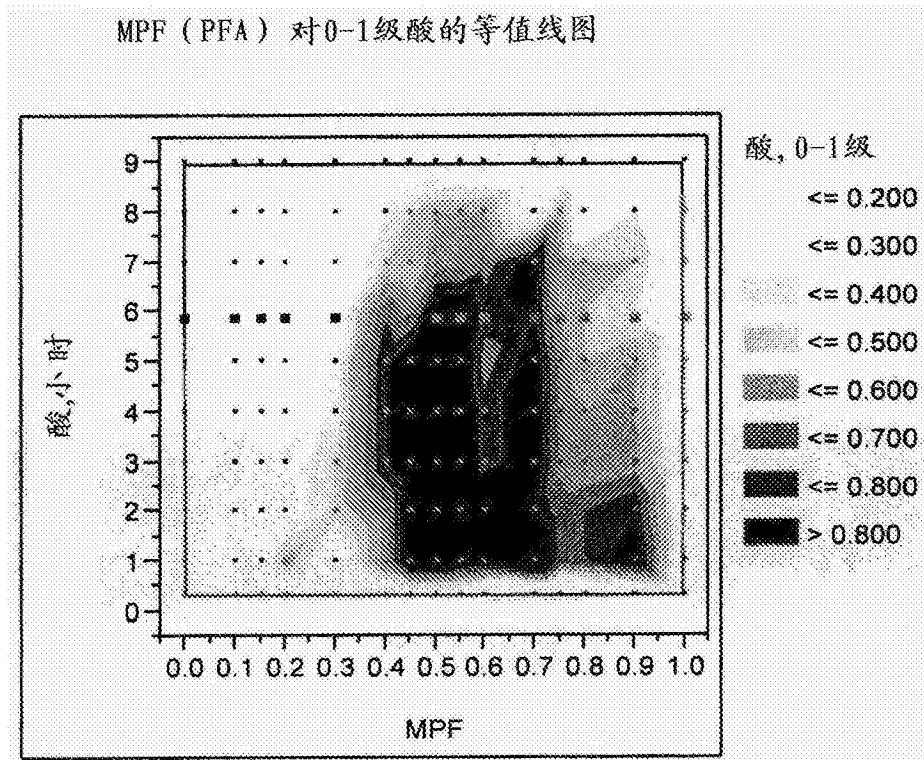


图 47

MPF (FEP) 的归一化熔融  $\Delta H$ -MPF (FEP) 分数的双变量拟合

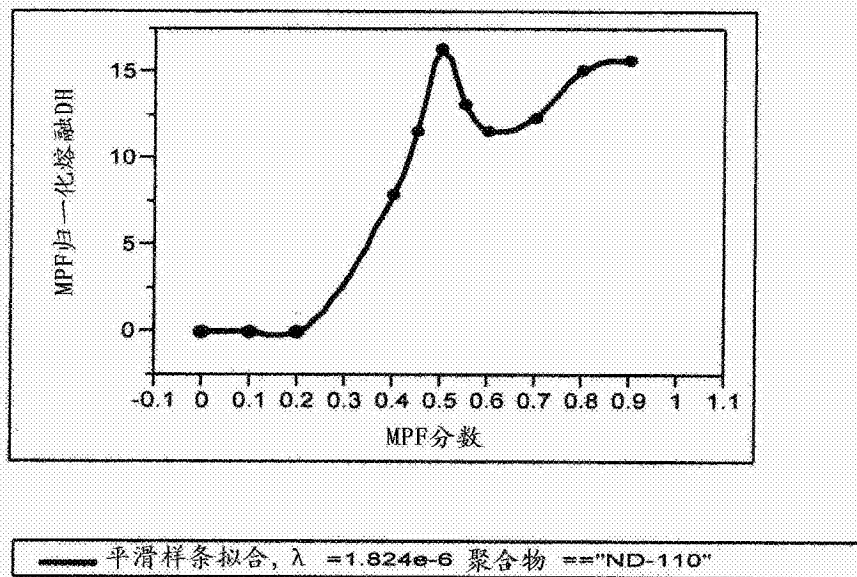


图 48

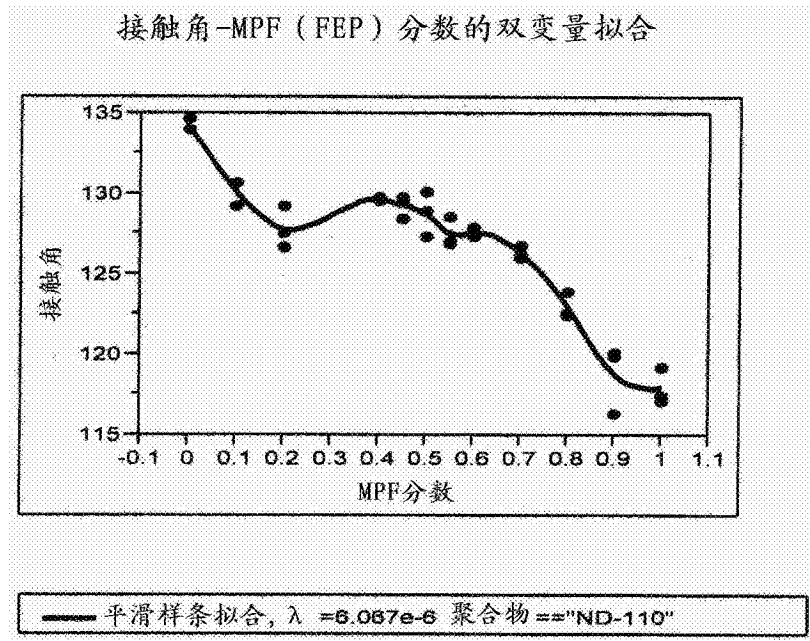


图 49

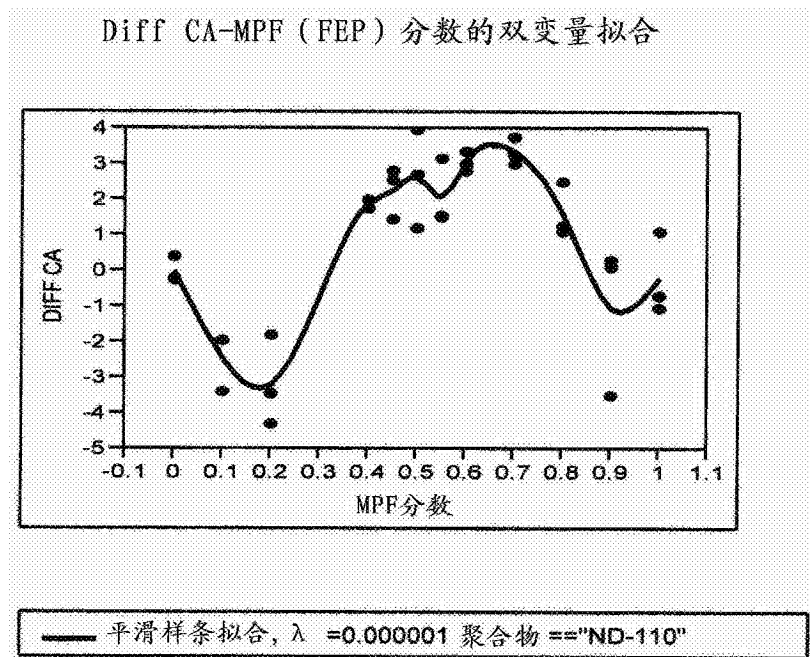


图 50

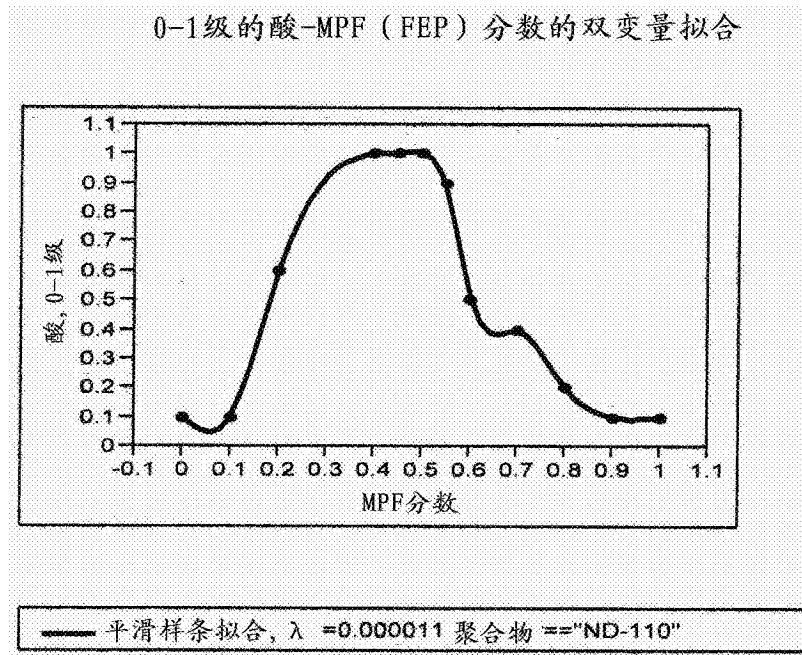


图 51

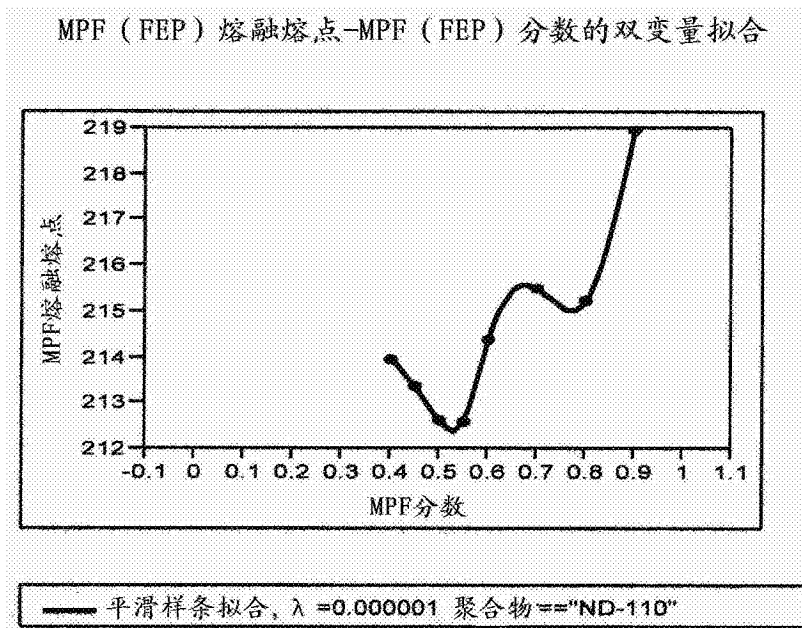


图 52

MPF (FEP) 第二熔点-MPF (FEP) 分数的双变量拟合

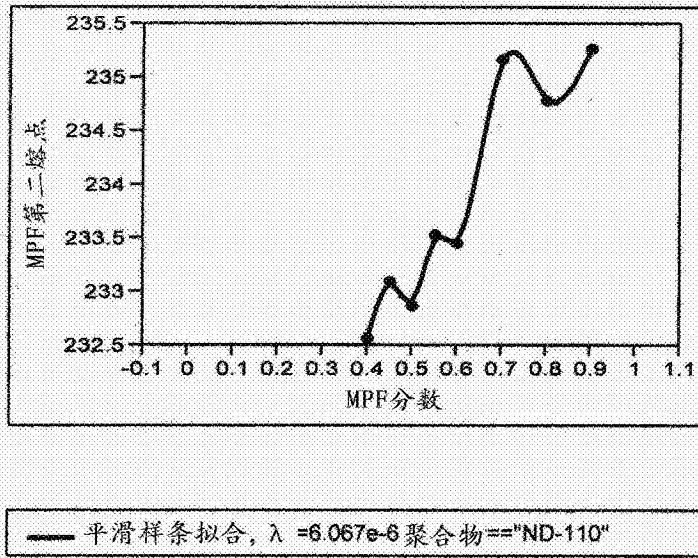


图 53

MPF (FEP) 对0-1级酸的等值线图

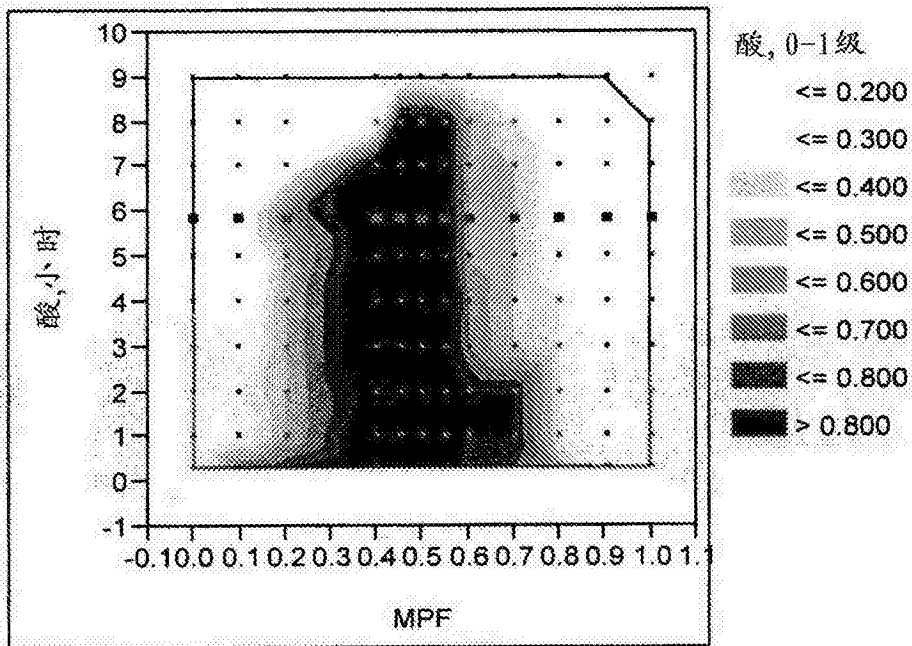


图 54

MPF (MFA) 的归一化熔融  $\Delta H$ -MPF (MFA) 分数的双变量拟合

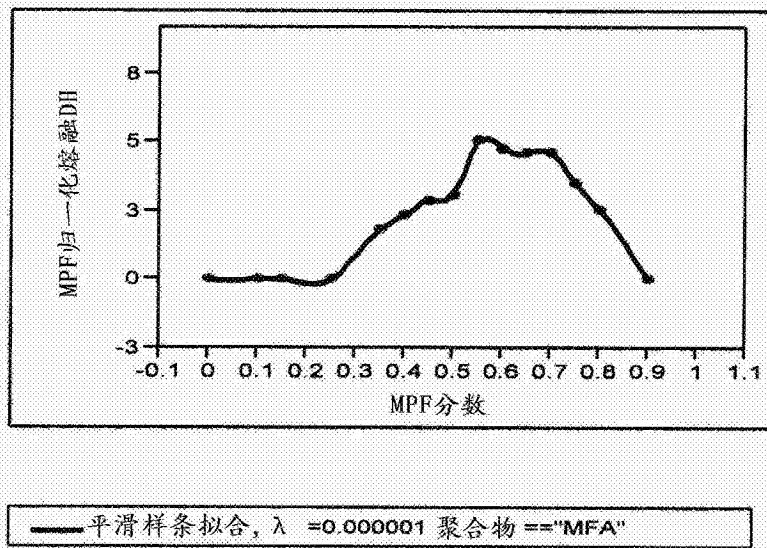


图 55

接触角-MPF (MFA) 分数的双变量拟合

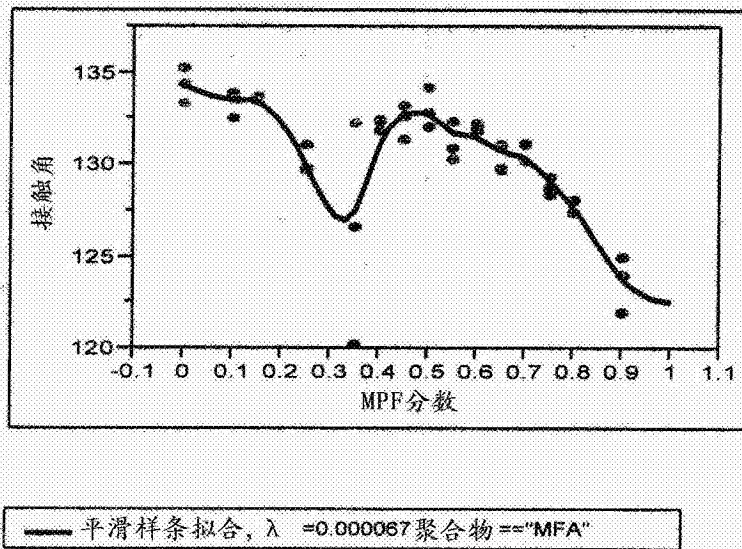


图 56

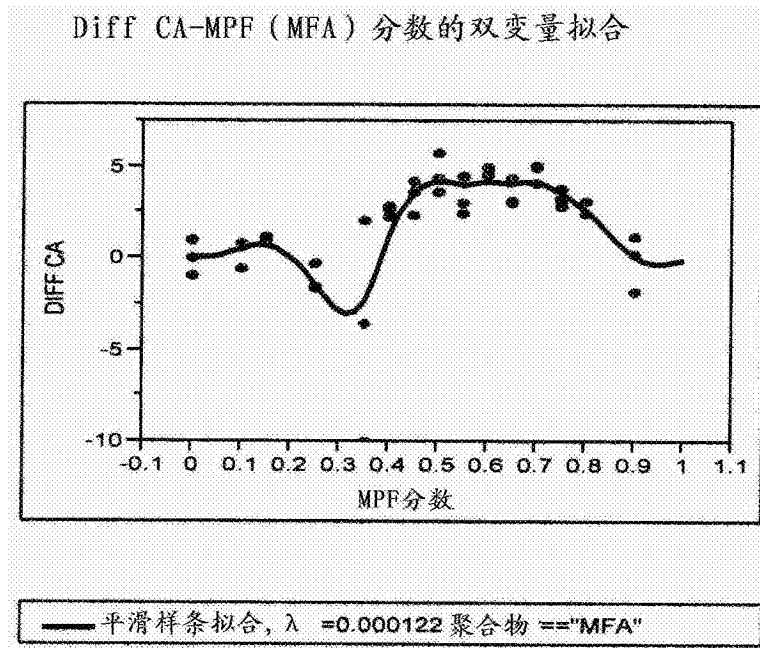


图 57

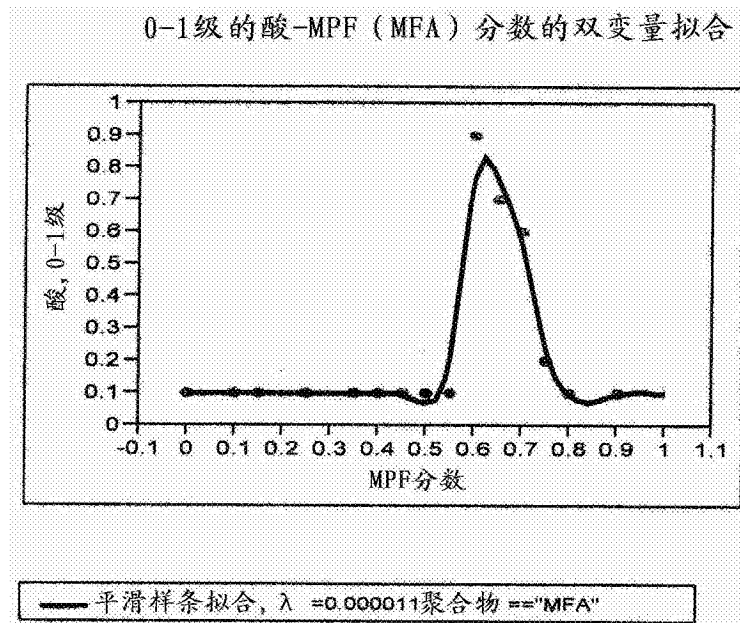


图 58

MPF (MFA) 融融熔点-MPF (MFA) 分数的双变量拟合

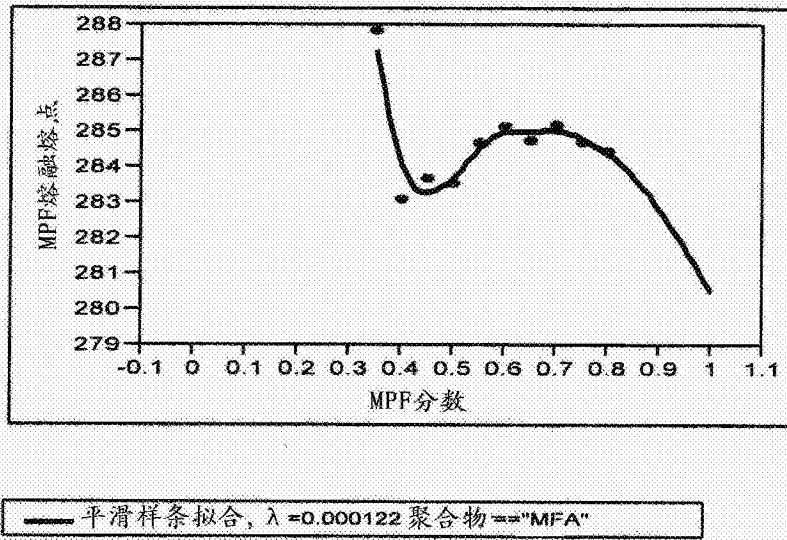


图 59

MPF (MFA) 第二熔点-MPF (MFA) 分数的双变量拟合

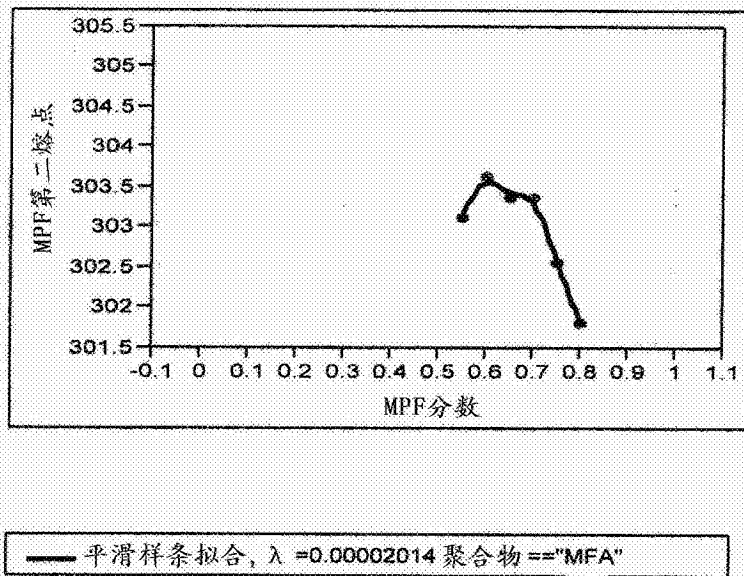


图 60

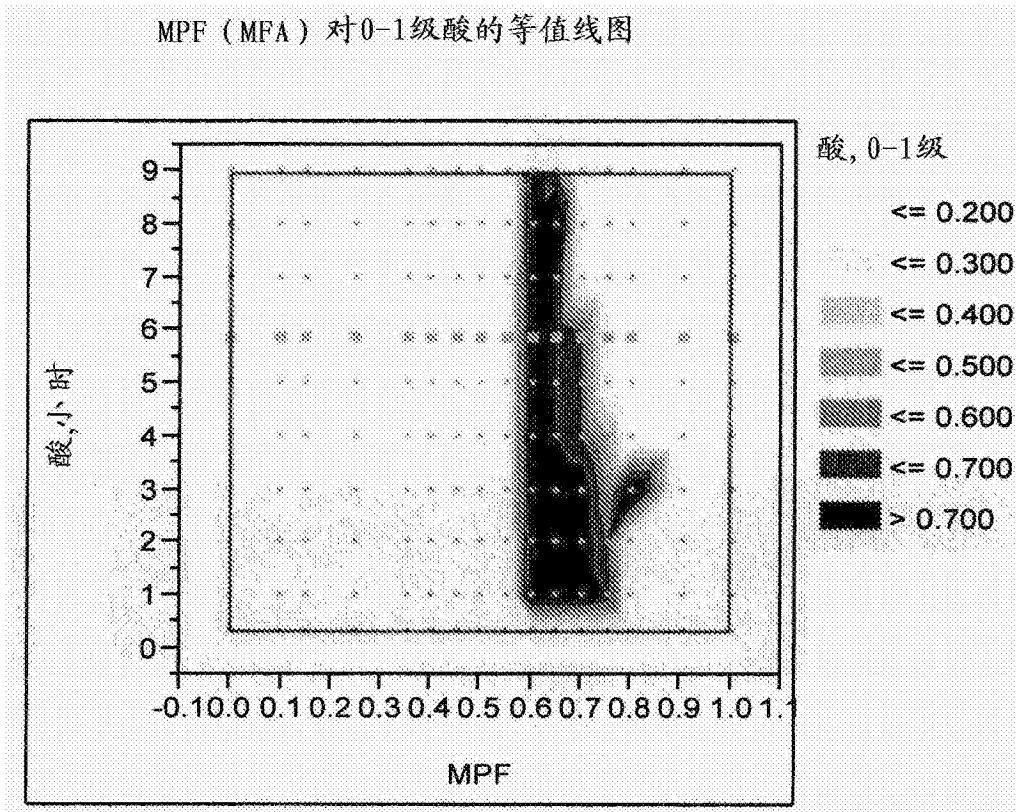


图 61

熔融  $\Delta H$ 1-PFA分数 (PFA; TE-7224) 与LPTFE (TE3887N) 的双变量拟合

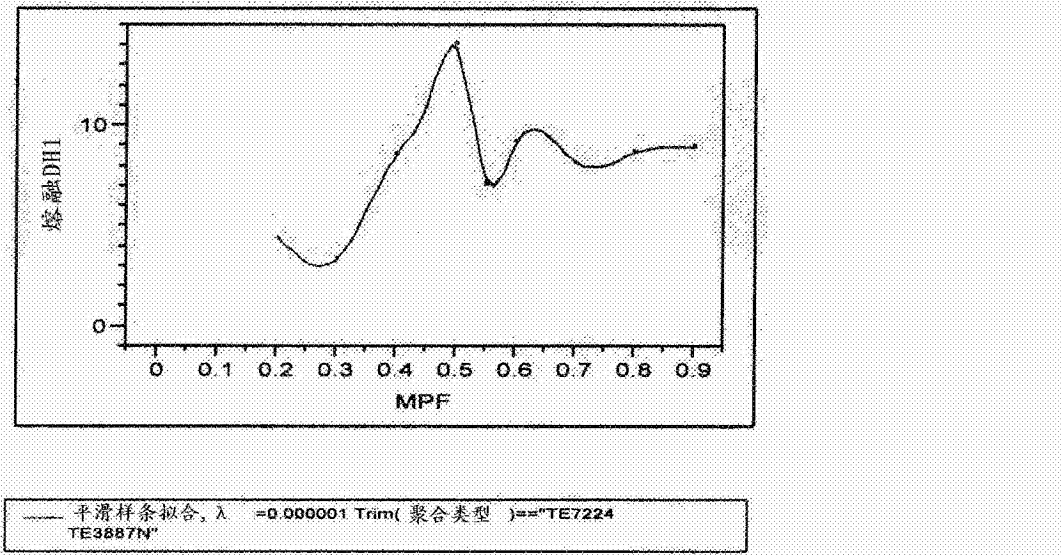
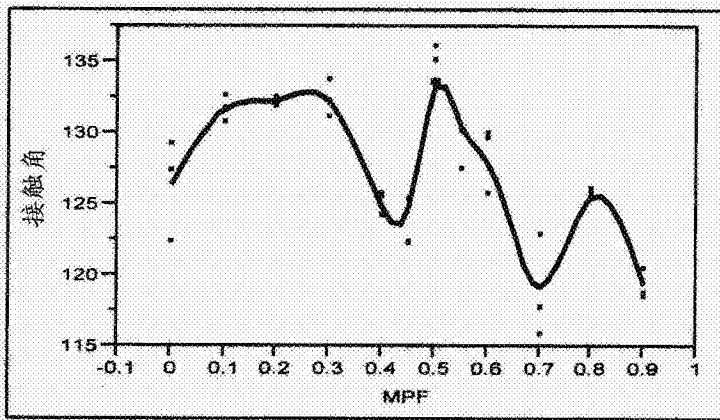


图 62

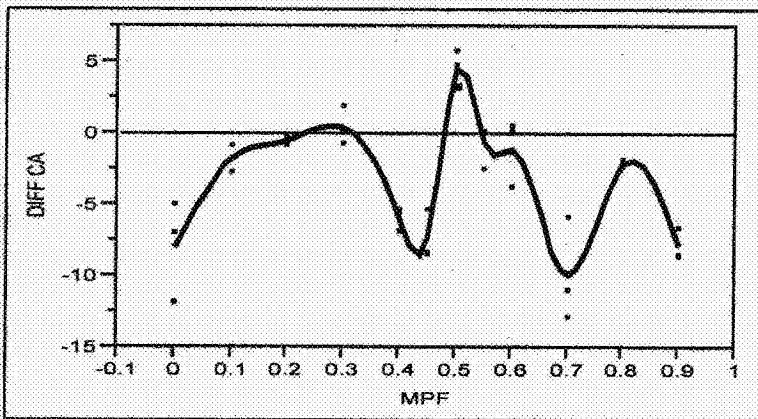
接触角-PFA分数 (PFA; TE-7224) 与LPTFE (TE3887N) 的双变量拟合



平滑样条拟合,  $\lambda = 0.000019$

图 63

Diff CA-PFA分数 (PFA; TE-7224) 与LPTFE (TE3887N) 的双变量拟合



平滑样条拟合,  $\lambda = 0.000001$

图 64